

1902.

Nr. 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDENMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 8.

DES GANZEN REISE 813. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT FÜNF TAFELN.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

(Ausgegeben am 17. Juni 1902.)

I n h a l t.

	Seite
1. Robert Kempf-Hartmann. Photographische Darstellung der Schwingungen von Telephonmembranen	481
2. P. Eversheim. Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt	589
3. August Hagenbach. Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel	568
4. Emil Kohl. Ueber die Herleitbarkeit einiger Strahlungsgesetze aus einem W. Wien'schen Satze	575
5. N. Schiller. Das Gesetz der Partialdichtigkeitsänderung eines Lösungsmittels mit der Concentration der Lösung	588
6. W. Nernst und E. H. Riesenfeld. Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel	600
7. E. H. Riesenfeld. Bestimmung der Ueberführungszahl einiger Salze in Phenol	609
8. E. H. Riesenfeld. Concentrationsketten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln	616
9. G. Berndt. Gasspectra im Magnetfeld	625
10. Hans Lehmann. Photographie der ultraroten Spectren der Erdalkalimetalle	648
11. Karl Schaum und Friedrich Schoenbeck. Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe	652
12. Edm. Hoppe. Unipolare Induction	663
13. Carl Forch. Das Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff	675
14. Max Wien. Ueber die Verwendung der Resonanz bei der drahtlosen Telegraphie	696
15. Paul Schulze. Ueber das Unifilarmagnetometer	714
16. A. Pflüger. Nachtrag zu meiner Abhandlung: Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes an der Emission und Absorption glühenden Turmalins	720

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird geheten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweiter Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 8.

1. *Photographische Darstellung der Schwingungen von Telephonmembranen; von Robert Kempf-Hartmann.*

(Hierzu Taf. II—VI.)¹⁾

Im Februar 1901 betraute mich Hr. Professor W. Wien mit der Aufgabe, mittels meiner bereits vorhandenen instrumentellen Einrichtungen zur photographischen Darstellung der Schwingungen elastischer Körper diejenigen akustischen Vorgänge im Telephon objectiv darzustellen, welche sich beim Oeffnen und Schliessen eines wellenförmigen Stromes, z. B. eines intermittirenden Gleichstromes, abspielen. Die Anregung zu dieser Frage gab eine im psychologischen Institut der Universität Würzburg angestellte, unter Leitung von O. Külpe ausgeführte Untersuchung von Wrinch²⁾, worin das Telephon benützt wurde, um gleichmässige Töne von bestimmter Zeitdauer herzustellen. Hierbei war es notwendig, darüber ins Klare zu kommen, ob die durch die Dauer eines Stromschlusses für eine bestimmte Zeit hörbaren Telephontöne die objective Dauer des Stromschlusses richtig reproduzierten.

Zu diesem Zwecke wurden von einer automatisch wirkenden Einschaltvorrichtung auf kurze Zeiten, z. B. $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Secunde, die von einem Stimmgabelunterbecher herrührenden wellen-

1) Der Verlauf der Aufnahmen vollzieht sich in den Lichtdrucktafeln von *rechts nach links*. Aus äusserlichen Gründen habe ich davon abgesehen, die Nummernbezeichnung am rechten Ende der Aufnahmen anzubringen. Die Lichtdrucke sind bei K^{thl} & C^{ie}, Frankfurt a. M., hergestellt. Die Symmetrie in der Gruppierung konnte nur annähernd erreicht werden, weil darauf bei den Originalaufnahmen noch keine Rücksicht genommen wurde, indem ursprünglich die Reproduction der Curven durch Holzschnitt geschehen sollte.

2) Welche in den „Philosophischen Studien“ von Wundt erscheinen soll.

förmigen Ströme in ein Bell-Telephon geschickt, dessen Membran durch aufgedrücktes Gummi gedämpft war, um die Intensität des Tones abzuschwächen. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob man den Verlauf des erzeugten Klanges für die ganze Zeitdauer als homogen ansehen durfte, oder ob dynamische bez. qualitative Unterschiede bei den ersten und letzten Schwingungen sich derart von dem Charakter des andauernden Tones abhoben, dass deren psychologische Wirkung nicht mehr vernachlässigt werden könnte.¹⁾

Solche Vorgänge objectiv darzustellen, verlohnt sich nicht nur aus den angeführten Gründen, vielmehr können sie geeignet sein, auch für die Beurteilung unwillkommener Erscheinungen, wie sie beim gewöhnlichen Gebrauch des Telephons zur Uebertragung der Sprache alltäglich vorkommen, einen Anhalt zu bieten. Auch hierbei spielen periodische Kräfte, seien es nun die Luftwellen selbst oder die durch das Mikrophon producirten Stromschwankungen, stets die Rolle einer erregenden Kraft, und auch hier wird bis zu einem gewissen Grade durch die Trägheit des Anklingens der Membranen (meistens sowohl der des Mikrophons als auch der des Telephons) sowie ihrer Neigung, in irgend einer Weise nachzuklingen, ein ungewünschter Effect auf die Tonwahrnehmung vorhanden sein, zumal wenn rapide Aenderungen in der Beschaffenheit der erregenden Kräfte vor sich gehen, nicht zum mindesten bei dem durch zu lautes Sprechen herbeigeführten Abreissen der Mikrophonmembran bez. der daran befestigten Kohlenstücke von den übrigen Stromleitern.

Nun sind zwar theoretische Untersuchungen über An- und Abklingen von gedämpften elastischen Körpern unter dem Einflusse harmonischer Erregungskräfte längst angestellt worden, bereits von v. Helmholtz²⁾. Ungeachtet dessen hoffe ich durch

1) Hierbei soll die nicht ganz selbstverständliche Annahme vorausgesetzt werden, dass das Einschalten des Erregerstromes für die Membran keine Rückwirkung auf die Unterbrechungsvorrichtung selbst ausübt. Benützt man dagegen z. B. den Extrastrom eines Stimmgabelunterbrechers an Stelle eines besonders unterbrochenen neuen Stromes, so kann eine erhebliche Verminderung der Amplitude der Stimmgabel und damit eine Aenderung der Wirkung des Oeffnungstromes eintreten.

2) H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen p. 235 u. 643 1896.

die experimentelle objective Darstellung einiger complicirter Vorgänge, wie sie allerdings schon bei den einfachsten Verhältnissen auftreten, einen nicht überflüssigen Beitrag zur Erleichterung ihrer Vorstellung zu liefern.

Die erschöpfende Behandlung des Stoffes erfordert mehr Arbeitsaufwand, als mir wegen der Dringlichkeit meiner laufenden physikalischen Untersuchungen möglich war.

Was die Methode der photographischen Aufzeichnung der Membranschwingung anbelangt, so blieb ich bei den Einrichtungen, die sich bei meinen bisherigen Versuchen als vorteilhaft erwiesen hatten:

Das Licht einer Bogenlampe wird durch eine achromatische Linse von ca. 30 cm Brennweite auf ein punktförmiges Diaphragma konzentriert; dieses Diaphragma steht im Brennpunkte eines zweiten sehr präzisen Linsensystems von 56 cm Brennweite. Das nunmehr parallele Licht fällt auf einen Hohlspiegel, der mit dem schwingenden Gegenstand (Membran) starr verbunden ist. Dort wird es wieder convergent gemacht, auf einen Planspiegel geworfen, der unter 45° zu der Richtung des Strahles steht und das Licht auf die Oberfläche eines rotirenden Cylinders schickt, auf welcher Celluloidfilms aufgespannt werden.¹⁾ Das Aufspannen kann durch Gummibänder oder mittels Klebwachs (terpentinhaltiges zähes Gemisch) geschehen. Die Trommel hat einen Umfang von genau 100 cm; sie wird durch einen Elektromotor mit Fliehkraftregulator (von A. Schöller, Frankfurt a. M.) angetrieben. Dieser Motor steht getrennt vom Untergestell der Trommel; die Uebertragung geschieht durch ein mehrfaches Vorgelege mit dünnen Schnurläufen. Eine am Rande der Trommel befindliche Contactfeder bethätigte an der gewünschten Stelle das Oeffnen eines Objectivverschlusses und das nach einem einmaligen Umgang erforderliche Schliessen. Einzelheiten der Construction sollen hier nur soweit unbedingt notwendig beschrieben werden, weil ein ausführlicher Bericht gelegentlich

1) Ich benutzte ausschliesslich sog. „planliegende Celluloidfilms-folien, 0,25 mm dick, die mir in jeder Quantität von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin (SO., 86) innerhalb 10 Tagen frisch geliefert wurden. Das Material ist ausgezeichnet, hinreichend empfindlich und fleckenlos; auch wegen seiner Haltbarkeit kann ich es sehr empfehlen.

einer anderen Veröffentlichung bevorsteht. Ueber die Auswahl und die Behandlung der Spiegel will ich an den betreffenden Stellen ausserdem im Anhang Eingehenderes mitteilen, zumal ich damit mehrfach geäusserten Wünschen entgegenkomme.

Im übrigen will ich nicht unterlassen, auf Uebelstände und Constructionsängel der Hilfsapparate hinzuweisen, die sich namentlich gleich bei den ersten Untersuchungen bemerkbar machten.

I. Ueber die Schwingungsvorgänge der Telephonmembran beim Ein- und Ausschalten eines wellenförmigen Stromes.

(Hierzu Tafel II.)

Die Aufgabe, den Zeitpunkt zu bestimmen, von welchem ab sich der Schwingungsvorgang periodisch vollkommen gleichartig wiederholt, scheint an sich keine Schwierigkeiten zu enthalten. Dem ist in der That so, sobald man sich damit begnügt, das Photogramm des gesamten Schwingungsvorganges zu entwerfen, dabei aber auf ein besonderes Protocoll des zeitlichen Eintrittes bez. des Verschwindens der erregenden Kraft verzichtet. Ich wollte aber gerade diese kritischen Augenblicke durch eine Zeitmarke festhalten. Geeignet erschien mir dazu ein magnetisches Relais, welches ich schon früher einmal mit Vorteil zum Anzeigen von halben Secunden benützt hatte.¹⁾

Der federnde Anker sollte nach dem Verlassen seiner Ruhestellung ein zweites, dicht neben dem ersten liegendes punktförmiges Diaphragma für den Lichtdurchgang freigeben, und nach dem Erlöschen des magnetischen Anzuges wieder verschliessen. Die Latenzzeit des Relais hätte man ohne grössere Schwierigkeiten genau bestimmen können, z. B. durch Niederdrücken eines Stromschlüssels, dessen Bewegung und Endstellung im Moment des Stromschlusses mittels Spiegel auf die wandernde Platte aufgezeichnet worden wäre. Diese Zeit hätte — wenn von constanter Dauer — beliebig lang sein dürfen.

Um dieses Relais gleichzeitig mit dem Telephon einzuschalten, bez. beim Ausschalten nochmals zu bethätigen, liess

1) R. Kempf-Hartmann, Elektrotechn. Zeitschr. 22 p. 9. 1901.

ich an einem 2 m hohen Gestell aus hölzernen Schienen einen schlittenartigen Holzklotz heruntergleiten. Der Schlitten trug beiderseits Schleifbürsten aus Bronzefedern, in welche durch ein biegsames Kabel der intermittierende Gleichstrom von 70 Volt (Accumulatorenbatterie), bez. ein kontinuierlicher Strom von 60 Volt geleitet wurden. Am unteren Ende der Schienenführung befanden sich an der Innenwand der Holzleisten Längsstreifen aus Bronzefederband, von denen das eine (ca. 50 cm lang) mit dem Telephon in Verbindung stand; das Relais aber war mit zwei kleinen (ca. 5 cm langen) Bandstücken verbunden, deren Anfänge um die Länge des grossen Bronzebandes auseinanderlagen. Das Relais hatte nur 2 Ω Drahtwiderstand, es lagen aber noch 100 Ω bifilar vorgeschaltet, um die Latenzzeit zu verkleinern.

Es galt jetzt nur noch, eine zeitliche Beziehung zu finden zwischen der Umlaufgeschwindigkeit der Trommel und der Fallgeschwindigkeit des Schlittens. Aber gerade hierbei stellten sich Schwierigkeiten ein, weil der Schlitten infolge der Reibung (Bürsten) sehr unregelmässig ins Rutschen kam; auch das Hinunterstossen mit beträchtlicher Anfangsgeschwindigkeit konnte keinen gleichmässigen Verlauf herbeiführen.¹⁾ Es gelang mir nicht (trotz trefflicher Hülfeleistung des Hrn. stud. Käsbohrer) den Vorgang, der etwa $\frac{1}{6}$ Sec. dauerte, gerade dann sich abspielen zu lassen, wenn das aufgespannte Film der Belichtung ausgesetzt war. Die Trommel lief damals mit einer Geschwindigkeit von 1 Umdrehung pro Sec., d. i. eine Peripheriegeschwindigkeit von 1 m pro Sec. Eine Periode des intermittierenden Stromes von $\frac{1}{100}$ Sec. würde demnach 10 mm Länge beanspruchen, also annähernd sich auf das Mindestmaass beschränken. Ein um nur $\frac{1}{4}$ Sec. unpunktlicher Eintritt der Telephonerregung hätte erfordert, das Film beiderseits um 25 cm zu verlängern. Eine derartige Vergrösserung musste aber aus verschiedenen Gründen unzweckmässig erscheinen. Einmal wird das immerhin wertvolle Material nur ungenügend ausgenützt, dann ist auch die Behandlung langer

1) Es erwies sich hierbei als notwendig, den Schlitten auf einem Wappolster aufzufangen und das Zurückschnellen, wobei sich die Bürsten verbogen, durch Einschnappfedern zu verhindern.

Filmsstreifen recht unbequem; schliesslich war es auch erwünscht, wegen der Uebersichtlichkeit die einzelnen Gruppen geordnet untereinander zu haben, ganz abgesehen von den Missständen, die einer Reproduction der Curven im Wege gestanden hätten. Die Trommel konnte behufs Untereinanderlagerung der Aufnahmen auf der gleichen Filmsfolie senkrecht zu ihrer Umlaufrichtung verschoben werden.

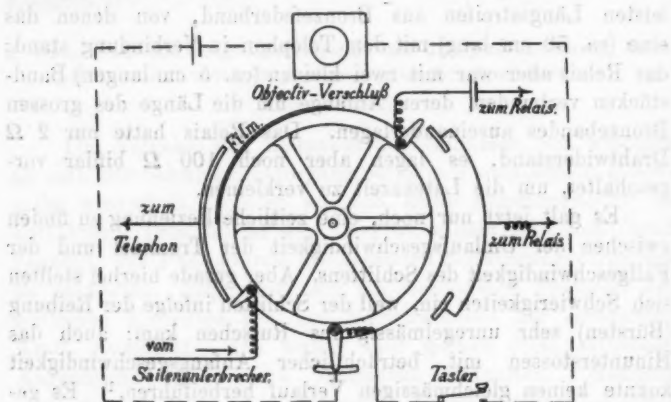


Fig. 1.

Aus diesen Gründen wurden der Trommel selbst die sämtlichen Functionen des Schlittens übertragen. Ihr blechernes Schutzgehäuse liess noch genügend Platz, um am Rande der Trommelräder Contactfedern anzubringen, die in ähnlicher Weise, wie die Bürsten des Schlittens, beiderseits an Bronzebändern vorüberschleifen sollten. Das Einstellen der Contacte konnte hinreichend genau, auf mindestens 0,3 mm vorgenommen werden. Bei einer genügend raschen Umlaufgeschwindigkeit (1,5 mal pro Sec.) belief sich ein solcher Fehler auf etwa $\frac{1}{60}$ Periode, konnte demnach vernachlässigt werden. Ein Nebenschluss zu den Oeffnungsstellen des Relaisstromkreises schwächte den Oeffnungsfunken. Uebrigens zeigte sich — ungeachtet des starken Eindruckes auf das Auge im dunkeln Raume — niemals ein schädlicher Einfluss des Funkenlichtes, solange nicht directe Streiflichter auf das Film fielen; in diesen Fällen lassen sich ja auch Schutzbleche und dergl.

anbringen. Ein Abbrennen der Contactfedern stand in Betracht der grossen Geschwindigkeit des Oeffnens nicht zu befürchten.

Soweit functionirte die verbesserte Einrichtung ganz zuverlässig; aber in unliebsamem Gegensatze zu den sonstigen Genauigkeiten stand die sehr beträchtliche Latenzzeit des Relais, etwa 0,004 Sec. Auf eine wesentliche Verminderung, etwa auf den 4. Teil, war nicht zu hoffen. Es hätte höchstens der kleine Weg herabgesetzt werden können, den der Anker zurücklegen musste um das zweite Lichtbild zur Zeitmarkirung zu öffnen. Nun war es aber notwendig, dass gerade dieses Freiwerden des Spaltes möglichst plötzlich geschah; um die Geschwindigkeit zu fördern, sollte sogar der Anker erst etwa 2 mm zurückgelegt haben, um dann mit voller Wucht einen federnden Verschluss beiseite zu schieben.

Aber abgesehen von der an und für sich hohen Latenzzeit blieb diese nur jeweils am Anfang und am Ende constant, sie war aber am Ende grösser als am Anfang und zwar um 0,003 Sec. Ein Einstellfehler von 2 mm blieb ausgeschlossen und dass bei schnellem Laufen der Trommel irgend eine mechanische Störung entstanden, ist nicht anzunehmen. Möglicherweise kommen Schwingungen in Betracht, welche der Anker ausführte, trotzdem er von einem Gummipolster aufgefangen wurde; die eigentliche Ursache habe ich nicht aufgefunden, gelegentlich werde ich ihr nachspüren, damals aber erwies es sich als unnötig, weil die Aufnahme selbst so charakteristisch alle Stadien erkennen liess, dass das Relais überhaupt überflüssig wurde.

Nachfolgende Abbildungen, Figg. 2 I, 2 (II), 2 II u. 2 (II), werden dafür den Beweis liefern.

Da Hr. Professor Külpe sein Telephon, das ich unter Berücksichtigung der obwaltenden Verhältnisse hätte untersuchen müssen, nicht entbehren konnte, so zog ich einen Hörer mit Hufeisenmagnet dem Bell'schen einpoligen System vor, weil bei anderen Telephonen fast ausschliesslich geschlossene Magnetsysteme Verwendung finden.

Das anfänglich gebrauchte dosenförmige Telephon von Hartmann & Braun wird hauptsächlich zu Messzwecken (Wheatstone'sche Brücke etc.) benutzt. Die Polschuhe sind

deshalb mit einer für diesen speciellen Zweck geeigneten Wicklung von nur 3 Ω Widerstand versehen. Die Membran liegt zwischen zwei abgedrehten Ringen eingeklemmt. Durch Drehen dieser beiden Ringe in einem Gewinde kann man die Membran den Polen etwas nähern oder entfernter stellen. Bei normaler Stellung — eine solche wurde zunächst innegehalten, erfährt die Membran bereits eine merkliche Durchbiegung nach innen. Nähert man die Membran soweit als möglich, so genügt ein leiser Druck, um sie an den Magneten anschlagen zu lassen, wo sie haften bleibt. Die entgegengesetzte Verschiebung — also der weiteste Abstand — macht sich nicht so auffallend bemerkbar. Solche Einstellungsmöglichkeiten bieten die meisten modernen Hörer, so z. B. auch die der Reichspost (Siemens & Halske). Die Membran des Telephons von Hartmann & Braun hat einen Durchmesser von 68 mm, von welchem für den eingeklemmten Rand beiderseits je 3 mm abzuziehen sind, sodass für den Durchmesser der wirklich frei schwingenden Membran noch 62 mm verbleiben.

Die Sichtbarmachung der Schwingungen solcher Membranen kann auf zwei Arten ermöglicht werden¹⁾:

1. Durch starres Befestigen des Spiegels mit der Membran (Aufkitten).²⁾

2. Durch Uebertragung der stärksten Membrandurchbiegungen (in deren Mittelpunkt) auf einen Spiegel, der in Axen gelagert ist und sich ohne Neigung zu Eigenschwingungen an die Membran anschmiegt.

Für die Anwendung des ersten Verfahrens sprechen folgende Gründe:

1. Eigenschwingungen des Spiegels sind ausgeschlossen, er muss daher den Membranschwingungen, wie sie sich am Ort der Befestigung vollziehen, getreu folgen.

2. Der Spiegel hat wegen der Nähe seiner Befestigung am eingeklemmten Rande der Membran keine wesentliche

1) Vgl. L. Hermann, Pfüger's Archiv 45. p. 182; 47. p. 44 u. 347; 53. p. 1; 58. p. 255; 61. p. 169; 83. p. 1; ferner A. Samojloff, Pfüger's Archiv 78. p. 1.

2) Zuerst vorgeschlagen — aber nicht ausgeführt — von Rigollot u. Chavanon, Journ. de phys. (2) 2. p. 558. 1888.

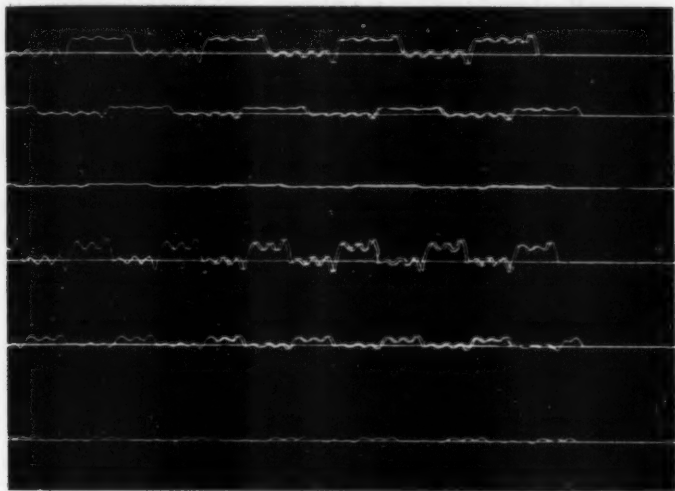


Fig. 2 I.

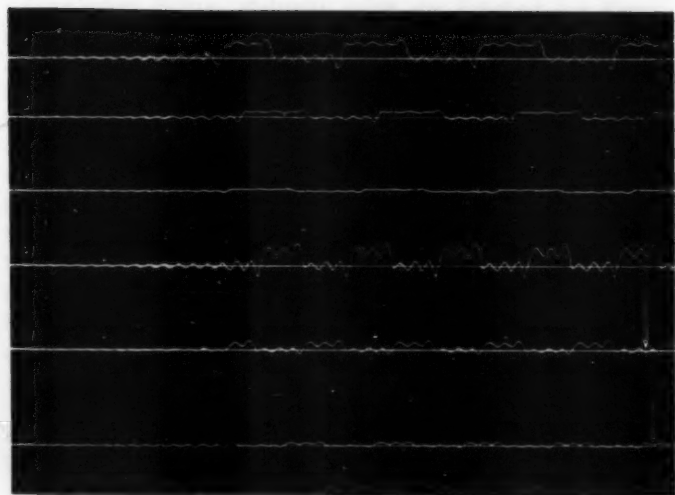
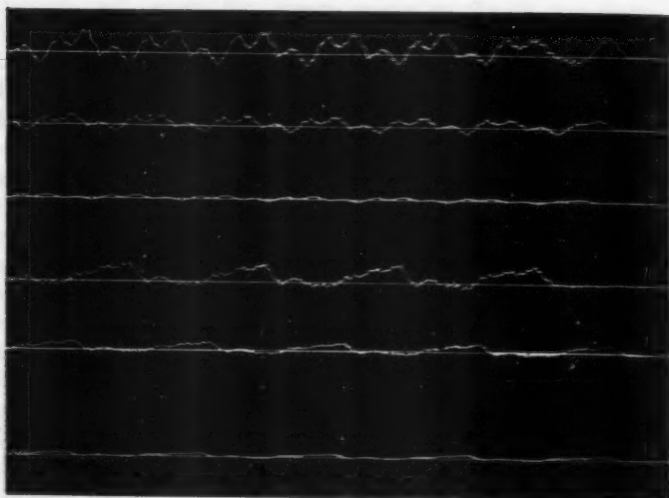
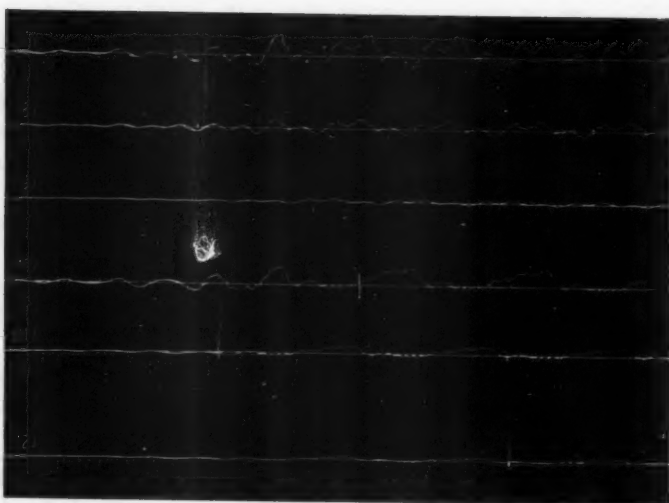


Fig. 2 (I).

**Fig. 2 II.****Fig. 2 (II).**

dynamische Störung oder irgendwie eine Dämpfung der Membran zur Folge.

3. Die Befestigung des Spiegels ist einfach und wenig zeitraubend. (Vgl. Anhang.)

4. Die Mitte der Membran bleibt frei zur Vornahme notwendiger Manipulationen.

Die unausgesprochenen Gegensätze, welche sich auf die andere Art der Uebertragung beziehen, sollen ausführlicher an anderer Stelle behandelt werden. Hier sei nur eingehender die Frage behandelt, ob es in allen Fällen ratsam sein mag, dem Spiegel durch Lagerung in Axen eine bestimmte Bewegungsrichtung vorzuschreiben.¹⁾ Es wird sich einmal darum handeln, alle Schwingungsformen, welche zu einem Klang (Geräusch) Anlass geben, aufzusuchen; es kann aber andererseits ebenso erwünscht sein, wenn nur diejenigen Schwingungen der Membran zum Vorschein kommen, welche die elektrodynamischen Aenderungen im Magnetsysteme registrirend versinnlichen. Indessen, dieser zweite Wunsch wird mittels der angeführten Arten überhaupt nicht erfüllbar; denn die Membran folgt ja nicht, wie das abgelenkte Kathodenstrahlenbündel einer Braun'schen Röhre, vielmehr spielt die Trägheit der Eisenmassen, hauptsächlich aber die Neigung der Membran zur Bildung des natürlichen Grundtones und ihrer Obertöne eine nicht zu unterschätzende Rolle. Ueber die Schwingungen einer Membran ist theoretisch schon reiches Material geliefert worden.²⁾ Desgleichen wurden ausführliche experimentelle Untersuchungen angestellt, wobei es sich hauptsächlich darum handelte, Obertöne bez. Knotenlinien ausfindig zu machen.³⁾ Man kann aus all der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen den berechtigten Schluss ziehen, dass ohne jeweiligen speciellen experimentellen Nachweis sich über das Auftreten von Eigentönen und Obertönen einer Membran nichts Bestimmtes voraussagen lässt. Bei kreisrunden Membranen weiss man, dass die

1) Wie es L. Hermann u. A. Samojloff thun, und neuerdings auch L. Bevier, Phys. Rev. 10. p. 193—201. 1900; Phys. Zeitschr. 1. p. 525—527. 1900.

2) Uebersichtlich zusammengestellt in Riemann-Weber, Partielle Diff.-Gl. 2. p. 248 ff.

3) Vgl. F. Melde, Winkelmann's Handbuch d. Physik 1. p. 739 ff.

sämtlichen Eigentöne im allgemeinen gleichzeitig ansprechen, ferner dass die Obertöne meist in unharmonischem Verhältnisse zu dem Grundton stehen und dass die Knotenlinien ein System von Radien oder von concentrischen Kreisen bilden.¹⁾ Diese letzteren übertragen sich in allen Fällen, gleichgültig wie und wo der Spiegel angebracht wird; dagegen lassen sich theoretisch die Einflüsse der Obertöne mit radialen Knotenlinien bei der Sichtbarmachung ausschalten, wenn nur die Bewegung des geometrischen Mittelpunktes auf den Spiegel übertragen wird. Der physikalische Mittelpunkt — soweit ein solcher überhaupt denkbar ist — wird wohl schwerlich mit dem geometrischen zusammenfallen²⁾, sonst müsste ein in der Mitte aufgesetztes Spiegelchen sich stets parallel mit sich selbst bewegen, während es thatsächlich ganz wirre Bewegungen nach beliebiger Richtung macht, die zu allerhand verschlungenen Figuren des zeichnenden Lichtpunktes führen. Freilich kommt bei der indirecten Uebertragung auf den beweglichen Spiegel immer nur die in die vorgeschriebene Richtung fallende Componente der Membranbewegung zur Wirkung. Ist dies aber der alleinige Zweck, so wird derselbe schon dadurch erreicht, dass man an Stelle eines projecirten leuchtenden Punktes das Bild eines Spaltdiaphragmas entwirft, welches vor einer spaltförmigen Blende dicht vor der photographischen Platte auf- und abschwimmt. Die ungewünschten Seitwärtsbewegungen verraten sich dann nur durch schwächeres oder stärkeres Belichten.

Den intermittirenden Gleichstrom zur Erregung der Membranschwingungen lieferte ein nach M. Wien's Idee construirter selbstthätiger Saitenunterbrecher.³⁾ Die Stahlsaite von 1 m Länge und 1 mm Dicke ist vollkommen centrisch in die Pinnolen zweier starker Reitstöcke eingespannt, die ihrerseits auf der massiven Eisenwange einer grossen Drehbank festgeschraubt sind. Den elektromagnetischen Antrieb besorgt ein lamellirter Hufeisenmagnet in bekannter Weise; bei 100 Perioden schwingt die Saite völlig regelmässig mit einer Amplitude von insgesamt

1) Vgl. Riemann-Weber.

2) Die Walzrichtung des Materials, sowie jede Inhomogenität, ferner die nur unvollkommen symmetrische Art der Aufspannung, auch die Stellung der Polschuhe werden ihren Einfluss geltend machen.

3) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.

7 mm; erforderlich waren vier Accumulatorenzellen. Neben dem Platinstift zu der Selbstunterbrechung stehen in passendem Abstand zwei Platinstifte, unter sich um 4 cm entfernt. Der eine von diesen taucht stets in Quecksilber und ersetzt so die dauernde Zuleitung durch die ganze Drahtlänge, um einer Wärmewirkung (Verlängerung) des Stromes vorzubeugen, denn bereits nach der kurzen und der Abkühlung am stärksten ausgesetzten Strecke von 4 cm Länge verlässt der Strom den Draht durch den anderen Platinstift, bez. erfährt eine Unterbrechung, wenn die Saite genügend weit angezogen wird. An Stelle dieses letzteren, einzelnen Drahtes trat später ein Paar von messerartig flach auslaufenden Drähten von gleicher Länge. Es kommt leicht vor, dass der Stromschluss wegen Verschmutzung vorübergehend aussetzt; bei Anwendung von zwei Stiften wird die Wahrscheinlichkeit einer derartigen Unregelmässigkeit bedeutend geringer. Besondere Sorgfalt wurde der Beschaffenheit der Quecksilberunterbrechung gewidmet. Das nebenstehende Bild zeigt die Construction der Glasnäpfe mit der von Hartmann & Braun eingeführten continuirlichen Wasserspülung¹⁾, sowie die Vorrichtung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines bestimmten Quecksilberstandes. Die Unterbrechungsstelle wird stets von destillirtem fliessendem Wasser umspült, ihre Höhe hängt nach dem Gesetz der communicirenden Röhren von der mittels Stellschraube regulirbaren Niveauhöhe des Quecksilbers im Reservoir ab; die beiden Oberflächen betragen zusammen etwa 20 qcm, sodass über 2 g Quecksilber verbrannt sein müssen, bis sich die Unterbrechungsstelle nur um $\frac{1}{10}$ mm senkt. Auch auf das Quecksilbergefäss für die constante funkenlose Zuleitung muss Wasser gegossen werden, sonst spritzt infolge der bedeutenden Saitengeschwindigkeit das Quecksilber heraus (vgl. Fig. 3).

Die Unterbrechung geschah anfänglich nur bei normalem Quecksilberstand²⁾, darunter soll verstanden werden die Höhe der Unterbrechungsstelle, bei welcher ein geringes Zupfen der Saite genügt, um ein Brummen im Telephon hervorzurufen. Diese Angabe enthält insofern eine Ungenauigkeit, als bei

1) Nach Angabe von Prof. A. Feoktistow.

2) Vgl. auch G. Klinekert, Wied. Ann. 65. p. 859. 1898.

constantem Antrieb die Mittellage der Saite etwas höher, d. h. dem Magneten mehr genähert wird; dem steht teilweise die Erscheinung gegenüber, dass das Quecksilber dazu neigt, ein wenig an dem zurückgehenden Platinstifte zu haften, gewissermaassen eine Brücke herzustellen. Letzterer Einfluss wird mit wachsender Amplitude der Saitenschwingungen geringer, auch wird dadurch die Gleichmässigkeit und Bestimmtheit der Unterbrechung gefördert. Indessen empfiehlt es sich, in der Steigerung der Schwingungsweite, wozu ja nur die treibende Kraft (Anzahl der Elemente) vergrössert zu werden braucht, Maass zu halten; nicht nur um dem Uebelstand, dass auch das mit

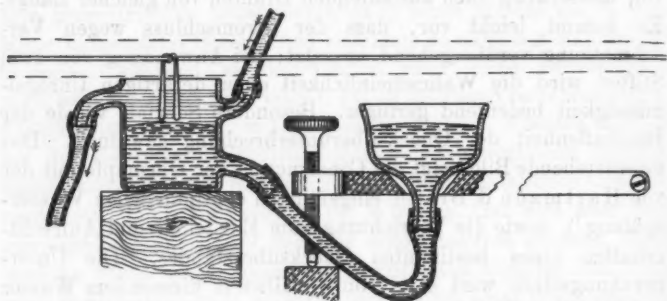


Fig. 3.

Quecksilbernopf mit regulirbarem Niveau und Spülung durch fliessende Wasser.

Wasser bedeckte Quecksilber schliesslich doch herausspritzt und auch starke Wellen wirft, Einhalt zu thun, sondern weil jede Unregelmässigkeit im Antrieb der Saite zu starken Schwankungen der Amplitude und zu Unzuträglichkeiten führt, die ich hier nicht ausführlich besprechen kann.

Die zwölf Aufnahmen (Figg. 1—12) der ersten Versuchsserie sind in den Zinkdrucken (p. 489—490) veranschaulicht. Der Zinkdruck stellt nicht den ganzen Verlauf des Experimentes dar, sondern nur Anfang und Ende jeder Gruppe; zwischen den beiden Teilen *a* und *b* jeder Gruppe fehlen nur wenig Perioden. Die beiden Gruppen unterscheiden sich nur dadurch, dass im ersten Fall die Membran völlig frei schwang, während die Gruppe II die Einflüsse einer künstlichen Dämpfung der

Membran durch Gummi zeigt, welches auf deren Mitte aufgedrückt wurde. Nachfolgende Tabelle mag eine Uebersicht geben über die einzelnen Unterschiede innerhalb jeder Gruppe.

Gruppe		Perioden	Amplitude	bifilarer Vorschalte- Widerstand
I	II			
1	7	100	gross	200
2	8	100	mittel	500
3	9	100	klein	900
4	10	60	gross	200
5	11	60	mittel	500
6	12	60	klein	900

Auf den Abbildungen gewahrt man eine feine Linie, die an die Abscissenaxe der graphischen Curven erinnert. Sie wurde dadurch gewonnen, dass die Trommel bei ruhiger Membran einmal vorüberlief. Eine starke Gelbscheibe vor dem Objectiv verhinderte dabei, dass sich die Linie zu stark abzeichnete.¹⁾ Diese Linie soll kurzweg „Mittellinie“ genannt werden, wenngleich sie uns beim ferneren Verlaufe in verschiedener Bedeutung begegnen wird. Im vorliegenden Falle verdient sie diese Bezeichnung nur insofern, als sie die Ruhelage der Membran vor dem Anklingen und nach dem Abklingen angiebt. Während der Erregung aber rückt die Membran dauernd dem Magnet etwas näher, was von einem Nebenschlusse von 5000 Ω herrührt. Der Nebenschluss hätte übrigens wegbleiben dürfen, da im ganzen Stromkreise nur geringe Induction herrschte.

Das erste, was bei der Betrachtung hinsichtlich der Curvengestalt auffällt, ist die erstaunliche Regelmässigkeit, mit welcher jede Periode innerhalb des stationären Verlaufes sich wiederholt. Ferner das eigenartige Aussehen, die Aenderung dieser Gestalt je nach der Periodendauer, schliesslich das An- und Abklingen, worauf das Auge leider schon künstlich durch die Verdoppelung der Linie (Zeitmarkirung) gelenkt wird.

1) In der Reproduction durch Zinkdruck wurde die Mittellinie künstlich nachgezogen und verlor jede Feinheit; ebensowenig entspricht die Liniendicke der Curven der ursprünglichen Feinheit, von der am ehesten die Curven 1—10 u. 25—26 der Tafel II eine Vorstellung geben.

Beginnen wir die Betrachtung der Curve mit dem Anklingen selbst, und zwar zunächst in Gruppe I!

Der erste Stromimpuls nach Einschalten der Erregung bringt sogleich eine starke Durchbiegung der Membran hervor, die auch im Wiederholungsfalle und selbst bei weiterem Verlaufe nicht merklich grösser wird. Naturgemäss ist das Bild bei beiden Periodenzahlen im ersten Anfange das gleiche; dagegen bemerken wir, dass der stark hervortretende Oberton — der, wie wir später erfahren und auch wohl jetzt schon erraten, der Grundton der Membraneigenschwingung ist (nämlich *es'* mit ca. 610 Schwingungen pro Sec.) — im Falle 1—3, also bei 100 Perioden, bald eine Verstärkung erfährt, während er bei den Curven 4—6 bei der Wiederholung, also bereits von der zweiten Periode ab eine Abnahme erleidet.

Anscheinend kann sich der Eigenton der erzwungenen Schwingung von 100 Perioden besser anpassen, als der von 60 Perioden. Ohne dem Grunde nachspüren zu wollen — was wohl gar nicht so leicht ist, als es im ersten Augenblick erscheinen mag — bemerken wir eine starke Abhängigkeit der Schwingungsform von dem Verhältnisse, in welchem erzwungene und Eigenschwingung zu einander stehen. — Wie weit hierbei kleine Aenderungen in Frage kommen, lässt sich wohl vermuten aus späteren Studien über die Eigentöne der Membran selbst; einstweilen fehlt mir noch das Material zu einer sicheren Angabe. (Die Erscheinung tritt noch stärker in Fig. 3 zu Tage.)

An Obertönen gewahren wir noch mühelos einen dreifach so hohen, also von ca. 1800 Schwingungen, und mit der Lupe finde ich noch einen etwa 10 mal so hohen von ca. 6000 Schwingungen. Beim Versuch, die Eigenschwingungen durch Photogramme nachzuweisen, konnte ich als höchsten nur einen von 3800 Schwingungen ermitteln, weil die Unterbrechungsvorrichtung bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit Schaden litt. Dagegen hat Max Wien bei einem Apel'schen Dosentelephon noch deutlich einen Eigenton von 5600 Schwingungen constatirt.¹⁾

Es drängt sich die Vermutung auf — und auch andere

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 4. p. 454. 1901.

Beschauer der Curven kamen auf diesen Gedanken —, dass diese hohen Schwingungen durch elektrische Schwingungen beim Oeffnen und Schliessen des Stromes hervorgerufen werden könnten; wenngleich deren lange Andauer wenig Aussicht auf Wahrscheinlichkeit dieser Annahme hat, so könnte immer noch die Möglichkeit vorhanden sein, dass ein Oberton in der Nähe dieser Schwingungszahl erregt wird und allmählich ausklingt. Die Curven zeigen in der That hauptsächlich beim Oeffnen und Schliessen, also beim Beginn jeder Epoche, die hohen Obertöne, und zwar verlieren diese rasch an Amplitude, klingen aber recht lange nach; bei der stromerfüllten Epoche, d. h. bei starker Membrandurchbiegung, verlieren sie sich in den Curven der Gruppe I bei Stromschluss etwa nach 0,002 Sec., während sie fast die ganze stromlose Epoche erfüllen; bei den künstlich gedämpften Schwingungen der Gruppe II ist das Verhältnis umgekehrt, aber an und für sich der Verlauf kürzer. Es wird gewiss gebilligt werden, dass ich auch auf diese Erscheinung hinweise, auch ohne allerhand Mutmaassungen zu äussern. (Man denke nur an die andauernden labilen Zustände beim Singen der Simon-Dudell'schen Bogenlampe).¹⁾ An und für sich ist es erfreulich, dass solche Erscheinungen sich photographisch so leicht festhalten lassen; für genauere Untersuchungen können auch die Photogramme erheblich vervollkommenet werden.

Bei jähen Aenderungen der Membranschwingung, z. B. beim Anschlagen auf Gummi, entstehen ähnliche Erscheinungen; sie sind in Tafel II, Nr. 1 abgebildet, doch beträgt die Schwingungszahl weit weniger.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die Linie aufgenommen, wie sie sich dem Auge darbietet. Die Trommel wurde festgehalten und die Belichtung durch Vorhalten einer Gelscheibe gemildert. Man sieht hier deutlich, wie die höheren Partialschwingungen in der Richtung gegen die tieferen abweichen. Es sei noch bemerkt, dass ein Wackeln des Spiegels bez. ein Verbiegen oder eigenes Schwingen ganz aus-

1) Neuerdings hat A. Lampa, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 110. (2a) p. 89—90. 1901, nachgewiesen, dass der Funke bei der Untersuchung periodisch sein kann, im allgemeinen aber wie bei hoher Selbstinduction.

geschlossen ist. Derartige Störungen sehen ganz anders aus. Ich werde in kurzer Zeit die Beobachtungen beim Photographiren hoher Töne von Stimmgabeln mittheilen.

Was nun das eigentliche „Nachklingen“ anbelangt, so kann man es für die Curvenschar 1—6 leicht voraussagen, nachdem man sich den Vorgang innerhalb einer einzelnen Schwingungsperiode klargelegt hat. Ohne Kenntniss dieser Erscheinung möchte es schwer gefallen sein, sich eine zutreffende Vorstellung zu machen. Aber wir sehen ja, dass jede Periode für sich ein Anklingen und ein Abklingen bedeutet, dass die Membran mit auf den Weg bekommt genau das Gleiche, was sie jedesmal hinterlässt: einen kleinen Rest von Eigenschwingungen. Für das Auge also fast nichts! Wie aber steht es mit der Wirkung auf das Gehör? Um hier einen Maassstab anlegen zu können, müssen wir uns zunächst nicht nur die physikalischen, sondern auch die physiologischen Wirkungen sowohl der Grundschiwingung, als auch der Obertöne vergegenwärtigen. Nun ist zur Genüge erwiesen, dass tiefe Töne wie *As* (100), oder noch tiefere relativ schlecht vernommen werden, während *es* (610) eine Tonlage repräsentirt, für welche wir das feinste Auffassungsvermögen haben. Ferner wissen wir¹⁾, dass betreffs der völligen Beurteilung eines Tones innerhalb der bequem wahrnehmbaren Schwingungszahlen ungefähr 16 Schwingungen dem normalen, unbefangenen Ohr bereits genügen; mithin die Anzahl der Schwingungen maassgebend ist. Betrachten wir von diesem Standpunkte aus den physiologischen Wert des Photogrammes, so darf wohl behauptet werden, dass der Hörende gar nicht den Eindruck des Grundtones in erster Linie empfängt, sondern dass er glauben wird, den Ton *es* als Hauptton zu vernehmen, untermischt mit unreinen Nebenklingen, theils höheren, theils tieferen. Der musikalische Charakter entsprach ja in der That nicht einem harmonischen Ton, oder besser gesagt Klang, sondern einem schreienden, wenig angenehmen Geräusch, aus welchem sich *es* vernehmlich abhob, ausserdem einige unangenehme

1) Vgl. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 10. p. 1. 1880. Dasselbst fand Kohlrausch übereinstimmend mit Exner, dass die Charakteristik eines Tones nach 16 Schwingungen nicht mehr zunimmt.

sehr hohe Töne hörbar waren. Auch das gedämpfte Bell-Telephon bei den Versuchen des Hrn. Prof. Külpe gab mehr ein krächzendes Geräusch, denn einen definirbaren Ton.

Die Grenze für das Verschwinden des Tones (Geräusches) lässt sich überhaupt nicht scharf angeben; solange man sichtbare Schwingungen erkennt, hört man auch den Ton. Da aber die Energie (nahezu) mit dem Quadrat der Amplitude wächst bez. fällt, so verlieren die kleinen Nachzügler beim Ausklingen bald ihre Bedeutung. Wenn nicht die psychologische Auffassung dieses Ausklingens wegen der Verschiedenheit des Klanges von dem Vorhergegangenen in Betracht gezogen wird, so braucht man dem Nachklingen an und für sich nur wenig Bedeutung zuzumessen. Freilich können die Fälle sich gerade so treffen, dass, wie es in Fig. 2, Nr. 3 möglich wäre, der automatische Einschalteapparat auf $\frac{13}{100}$ Sec. eingestellt ist, aber thatsächlich die 14. Periode eben noch einschaltet. Physiologisch hervorstechend sind hierbei, abgesehen von der minimalen Wirkung des Grundtones, nur die Obertöne der ersten Periodenhälften; das sind insgesamt 39 berechnete Obertöne, dazu kämen am Schlusse mindestens vier ungewollte Obertöne, also 10 Proc. mehr. Will man diese Rechnung nicht anerkennen, d. h. verzichtet man nicht auf die Wirkung der ganz schwachen Wellen in der stromfreien Epoche, so müssen andererseits auch noch die kleinen Wellenzüge am Ende in Anrechnung kommen und der Einfluss bleibt mindestens der gleiche.

Bei solch kurzen Zeiträumen thut man in vorliegenden Fällen gut, einen Zeitfehler von 10 Proc. anzuerkennen. Dass dem auch anders sein kann, lehrt Curve 5, worin das Nachklingen erstaunlich gering ausfällt. Die beste Auskunft giebt bei ganz exacten Fragen immer wieder das Photogramm. Namentlich gilt dies in Fällen, wo die natürliche Bewegung der Membran durch irgend eine äussere Zuthat entstellt wird. Die Curven der Fig. 3 legen davon ein beredtes Zeugnis ab. Das groteske Aussehen, sowie auch das beträchtliche Nachklingen lassen die Zweckmässigkeit der von mir auf gut Glück gewählten Dämpfungsvorrichtung fraglich erscheinen. Der Anschlag, oder richtiger gesagt das Aufstützen der Membranmitte auf eine, wenn auch weiche und elastische Unter-

lage, gab geradezu Veranlassung zur Bildung von Partialtönen¹⁾ und wirkte ähnlich wie das Festhalten eines Punktes als Knotenpunkt. Die complicirte Curvengestalt macht mehr oder weniger den Eindruck einer gewissen Willkürlichkeit. Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass durch geringfügige Aenderungen ein ganz anderes Aussehen hergestellt wird. Die Abhängigkeit von der Periodenzahl ist eine recht erhebliche.

Eine Analyse zu geben, macht hier schon grössere Schwierigkeiten, wie bei den Schwingungen ohne künstliche Dämpfung. Zunächst scheint ein Oberton von 300 Schwingungen vorhanden zu sein, der also für die Curven 7—9 die Rolle des dritten Partialtones und für die Curven 10—12 diejenige des fünften Partialtones spielt. Unterstützt wird diese Vermutung durch den wahrgenommenen Klang, woraus das *es'* (300) sehr stark herauszuhören war. Den Eigenton *es''* kann man in reiner Form gar nicht mehr herausfinden. Dagegen ist in den Curven 7—9 der neunte Partialton, in 10—12 der achtzehnte Partialton deutlich ersichtlich.

Ausserdem finden sich, wie bereits erwähnt, wiederum die für kurze Zeit auftretenden hohen Töne von ca. 6000 Schwingungen, die eventuell mit den elektrischen Schwingungen beim Oeffnen und Schliessen des Stromes in Verbindung gebracht werden können. Dass sie hier schneller verschwinden, braucht nicht auf Rechnung der Gummidämpfung gesetzt zu werden; denn es hat sich in vielen (hier nur teilweise abgebildeten) Fällen gezeigt, dass die äussere Dämpfung aus Gummi oder dergleichen gar nicht im stande ist, die ganz hohen Schwingungen zu vernichten. (Vgl. Fig. 8 auf p. 521).

Das Ausklingen vollzieht sich hauptsächlich auf dem Ton *es'*. Es macht für das Auge einen stärkeren Eindruck, als es in den früheren Fällen that. Aber die akustische Empfindung und Wahrnehmung kann doch recht gering bleiben, ja geringer sein als früher. Im grossen und ganzen darf man ja aus den Formen der Curven auf den Klangcharakter eines

1) Sollte die Hebelübertragung bei der sonst angewandten Methode nicht ähnliche Vorkommnisse, wenn auch in schwächerem Maasse bewirken!?

Tones schliessen; dann verraten die Curven 7—12, namentlich 7 und 10, einen reich gefärbten, lebhaften Klang. Wiederum gaben grosse, fast sinusförmige Membranschwingungen, welche (wie später) durch Wechselstrom von einer Dynamo hervorgebracht wurden, einen ganz schwachen, leeren Klang. Zu dieser Kategorie zählen auch die runden Wellen beim Ausklingen. Man wird kaum das Bewusstsein haben, dass noch etwas nachklingt, sondern der Toneindruck wird mit dem Erlöschen der färbenden Obertöne sein Ende erreichen.

Die Curven selbst geben aber nicht immer das vollständige Bild des Klangcharakters der Schwingungen; denn es treten oftmals weit mehr Obertöne in einem Klang auf, als es sich aus den Curven selbst heraussehen lässt.¹⁾ Was da für Gründe mitspielen mögen, kann hier nicht untersucht werden. Ich erinnere aber an den Klang von Harmoniumzungen, der doch recht reich an Obertönen sein kann. Der Schwingungsvorgang der Zunge selbst verläuft einfach sinusförmig. Hierbei weiss man zwar, dass complicirte Luftschwingungen bei dem Durchschlagen der Zunge durch den Kasten (die Fassung) solche Obertöne verursachen. Aber warum gerade dieser oder jener stärker enthalten ist, lässt sich schwerlich motiviren. Aehnliche complicirte Einflüsse mögen den Grund zu der Reichhaltigkeit des Klanges an Obertönen bilden, wie sie bei Membranschwingungen wohl vernommen wurden, aber nicht aus den Photogrammen ersehen werden können. Die Mittel, die vorhandenen Obertöne qualitativ aufzufinden, sind bekannt. Das musikalische, geübte Ohr hört schon ohne weiteres einige Obertöne heraus. Ein anderes, sehr einfaches Hilfsmittel, von dem ich nicht weiss, ob es allgemein bekannt ist, besteht darin, dass man sich in einiger Entfernung, etwa 3—4 m, von dem tönenden Körper aufstellt, und sich ihm nun absatzweise nähert.

Das Ergebnis der besprochenen Untersuchungen kann endlich folgendermaassen zusammengefasst werden:

1) Es wurde freilich a priori, d. h. ohne Controle vorausgesetzt, dass die an dem beliebig herausgegriffenen Ort der Spiegelbefestigung herrschenden Schwingungen sich aus allen überhaupt vorkommenden Schwingungen zusammensetzen.

1. Die Telephonmembran reagirt *fast momentan* auf Stromimpulse; aus späteren Untersuchungen berechnet sich die Latenzzeit auf etwa 0,0005 Sec. (vgl. Taf. II, Fig. 17).

2. Die Maximalamplitude wird bei Aufeinanderfolge periodisch congruenter erregender Kräfte nach längstens zwei Perioden constant.

3. Nach eben dieser Zeit hat sich die Curvenform der Schwingungen so herausgebildet, dass sie im weiteren Verlaufe keine Gestaltsänderung erfährt.

4. Das Anklingen wird als solches kaum wahrgenommen werden.

5. Das Abklingen kann empfunden werden, wenn höhere Schwingungen genügend lange anhalten, oder wenn sich der Charakter des Klanges wesentlich von dem vorherigen abhebt. Im allgemeinen wird die Wirkung gering sein.

6. Die Curvengestalt (der Klangcharakter) ist von der Periodenzahl der erzwungenen Schwingungen abhängig.

7. Eine Gummidämpfung in der Mitte der Membran (so wie hier geschehen) verändert den Klang wesentlich und kann den physiologischen Wert des Abklingens schwächen.

8. Das magnetische Relais reagirt nicht empfindlich genug. Das Telephon giebt bei diesen einfachen übersichtlichen Fällen selbst am schärfsten die Zeitmarke für Beginn und Ende der Erregung.

Statt eines rotirenden Spiegels, der manchmal umständlich anzubringen ist, verwendete ich ein ganz einfaches Hilfsmittel. An die Stelle des Brennpunktes brachte ich ein helles Papier, das ich mit der Hand schnell hin und her bewegte, senkrecht gegen den Lichtstrahl. Blickte man im halbdunklen Raume von der Seite gegen dieses Papier, so zeichneten sich die Curven scheinbar im Raume ab. Dieses Mittel ist namentlich zur provisorischen Beurteilung sehr empfehlenswert.

Nach dieser Versuchsserie musste ich eine längere Unterbrechung eintreten lassen. Principiell Neues hätte auch eine Fortsetzung in gleicher Weise nicht erwarten lassen. Um aber die bisherigen Resultate zu veröffentlichen, schien mir doch die Behandlung der Aufgabe gar zu lückenhaft. Wenn gleich ich voraussah, dass es mir ohne grossen Aufwand an

Zeit gar nicht möglich werden konnte, das zur erschöpfenden Behandlung des Stoffes notwendige Material zu sammeln, griff ich dennoch nach einigen Monaten den Gegenstand wieder auf.

Ich versuchte das An- und Abklingen auch bei sinusartigen Erregungsströmen darzustellen, ferner die früher behandelten Fälle mannigfaltiger zu gestalten und in eine für die Reproduction passende Form zu bringen. Leider erwiesen sich die Hilfsapparate als unzureichend, sodass ich von dem umfangreichen Material nur wenig verwerten konnte, und zur Veröffentlichung nur diejenigen Curven heranziehen will, die

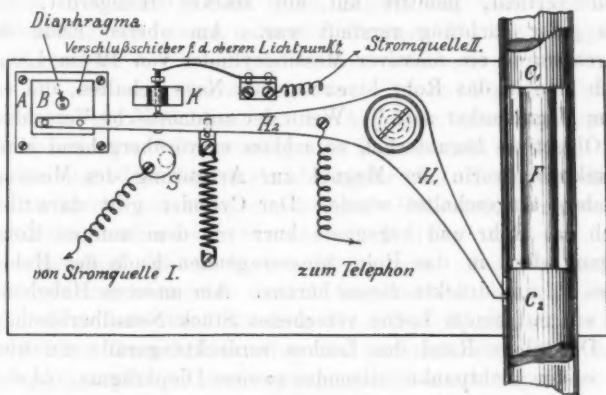


Fig. 4.

an und für sich Interessantes enthalten und gleichzeitig das Wesen der Versuchsanordnung erklären.

Das Fehlernafte an dem Hilfsapparat zum Ein- und Ausschalten des Stromes bei gleichzeitig optischer Markirung dieser Momente mag in mancher Hinsicht lehrreich sein und es soll deshalb kurz die Construction und Wirkungsweise beschrieben werden (vgl. Fig. 4).

Es war mir sehr wohl bekannt, dass Rotationsbewegungen mechanisch am präzisesten herzustellen sind. Schliesslich baute ich ja auch eine Vorrichtung, wobei das Ein- und Ausschalten von laufend abgedrehten Teilen übernommen wird. Was mich damals abhielt, eine derartige Construction zu wählen, war einerseits die Aussichtslosigkeit, innerhalb weniger

Tage in den Besitz eines derartigen Apparates zu gelangen (abgesehen von den höheren Herstellungskosten), ferner fürchtete ich den ganzen Aufbau und besonders das Diaphragma — die Lampe etc. standen auf einem hohen Eisengestell — in kleine Schwankungen zu versetzen, welche sich naturgemäss abbilden müssten. Daher liess ich einen einfachen Apparat herstellen, der zur Aufgabe hatte, das unzuweckmässige magnetische Relais durch ein mechanisches zu ersetzen, das direct von dem herabfallenden Schlitten ausgelöst werden sollte. Ein präcis gezogenes Messingrohr von 1,50 m Länge stand vertical, montirt auf ein starkes Holzgerüst, das nach jeder Richtung versteift war. Am oberen Ende des Rohres wurde ein massiver Messingcylinder von 12 cm Länge durch eine in das Rohr hineinragende Nase gehalten, die vor einem Magnetanker sass.¹⁾ Wenn der automatische Verschluss des Objectives herunterfiel, so schloss er vorübergehend einen Stromkreis, worin der Magnet zur Arretirung des Messingcylinders eingeschaltet wurde. Der Cylinder glitt daraufhin durch das Rohr und begegnete kurz vor dem unteren Rohrausgang dem in das Rohr hineinragenden Ende des Hebelarmes H , und drückte dieses heraus. Am anderen Hebelende sass ein mit einem Loche versehenes Stück Neusilberblech.

Der obere Rand des Loches verdeckte gerade ein über dem ersten Lichtpunkte sitzendes zweites Diaphragma. (Aehnlich wie bei den Magnetrelais, nur um 90° gedreht.) Beim Ausbiegen des Hebelendes — also während des Vorübergleitens des Messingcylinders — wurde der zweite Lichtpunkt frei und zeichnete sich als parallele Linie über die Photogramme ab. Der Hebelarm H_2 lagerte auf der excentrischen Stellschraube S , eine starke Spiralfeder aus Stahldraht sollte für das schnelle Zurückschnappen des Hebels nach erfolgtem Passiren des Gewichtes sorgen. Wenn nun der Messingcylinder (der noch eine Schleifbürste tragen könnte) an der Nase des Hebels vorbeiglitt, so schloss er den Strom zwischen dem isolirten Hebel und dem Rohr und endlich mit dem Telephon. Die Zeitmarke hätte wegen der grossen Fallgeschwindigkeit mit verschwindend

1) Die Fig. 4 zeigt nur die am unteren Rohrende befindlichen Vorrichtungen, sowie den Fallcylinder in seiner späteren Form.

kleiner Verzögerung den Eintritt des Stromes angezeigt; dagegen konnte die für das Zurückschnappen notwendige Zeit immerhin messbar gross werden, etwa 0,002 Sec. Aus diesem Grunde empfahl mir Hr. Prof. Wien, den Strom nicht durch das Rohr zu leiten, sondern durch die Stellschraube *S*, bez. an dieser Stelle einen Kurzschluss aufzuheben. Dann musste allerdings das zweite Zeichen der optischen Marke mit ganz geringem Vorsprung einsetzen. Ausserdem gestattete diese Einrichtung die Möglichkeit der Umschaltung des Telephones auf eine anders geartete erregende Kraft bei möglichst geringem Zeitverlust; etwa durch Herstellung einer leitenden Verbindung mit einem federnden Contact (*K*), wie es später auch geschah.

Die ersten Aufnahmen, wovon eine in Fig. 2, Taf. II abgebildet ist, berechtigen zu der Annahme, dass der Apparat gut functionire. Der vorliegende Fall bezieht sich auf die Darstellung des An- und Abklingens bei Erregung durch Wechselstrom aus einer einpfedrigen Gleichstrom-Drehstrom-Umformermaschine von Siemens & Halske.

Das Bild sieht recht merkwürdig aus. Dass die Linienverdoppelung kurz nach dem Anfang aussetzt, braucht nichts anderes zu bedeuten, als dass der Hebel *H*₂ etwas über das eingestellte Bereich hinausflog und nochmals eine Rückwärtsbewegung ausführte, gross genug, um für einen Augenblick die Zeitmarke zu verdecken, nicht aber, um wieder für eine wenn auch noch so kleine Zeit die früheren Stromverhältnisse — also Kurzschluss — herzustellen. Auch das Abklingen enthält nichts Unwahrscheinliches, namentlich solange man keine andere Darstellung kennt. Dasselbe konnte ich von den übrigen Curven der gleichen Gattung aussagen, die alle nichts Unnatürliches enthielten. Nur schien mir das Voreilen der Zeitmarke vor dem Abklingen zu gross. Ich verstärkte deshalb die Zugfeder für das Zurückschnappen; ferner vergrösserte ich die Strecke, um welche der Hebel zurückgebogen werden sollte. Von da ab stellte sich ein Fehler ein, den ich leider nicht gleich erkannte, zumal mich die eben besprochene Reihe von Aufnahmen in den Glauben versetzte, der Apparat arbeite zuverlässig.

Die Möglichkeit, dass die Verschiedenheit in der Art des

Stromschlusses einen neuen Charakter des Schwingungsanfanges herbeiführen könnte, lag immerhin vor; indessen deutet das ganze Aussehen doch mehr auf eine unsichere Contacthebung hin. Spätere Bilder lassen darüber keinen Zweifel mehr zurück, dass eine Willkürlichkeit des Hebels beim Aufschlagen — also nach dem Zurückschnappen — vorgelegen hat. Manchmal sieht es sogar aus, als ob der Hebel nicht nur einmal von dem Contact zurückgesprungen ist, sondern 2—3 mal. Das Verschwinden und Wiederauftauchen der Zeitmarke beweist an und für sich noch nichts. Die Vermutung, dass der Hebel sich beim Aufschlagen in Richtung des Federzuges durchbiegen würde, wird wohl der Unbefangene viel eher teilen, als diejenige, dass das Hebelende zurückprallen möchte, wie ein elastischer Hammer auf den Amboss. Ich habe auf Grund dieser Erscheinung solche Versuche angestellt. Der Hammer prallt meistens in grossen Intervallen von der Grössenordnung $\frac{1}{10}$ Sec. vom Amboss zurück im bekannten Rhythmus des Schmiedehammers.

Es gelingt aber, wenn man den Hammerstiel fest und steif umfasst und den Hammer mehr drückend statt schlagend auf den Amboss fallen lässt, das eigentliche Zurückprallen zu verhindern. Statt dessen hört man einen knirschenden Ton von unbestimmter, wenn auch metallischer Färbung, und mittlerer Höhe. Ein derartiger Ton kann nach W. Kohlrausch bereits durch zwei kurze Perioden erzeugt werden.¹⁾ Um solch zitteriges Aufschlagen scheint es sich beim Zurückprallen des von der starken Feder festgehaltenen Hebels zu handeln. Ich erwähne diese Experimente nicht einer amüsanten Spielerei halber, sondern weil die Vermutung nahe liegt, dass beim Anschlagen von Hämmern oder dergleichen auf schwingende Körper, z. B. Klaviersaiten, Stimmgabeln etc. auch solche Wiederholungen des Aufschlagens vorkommen müssen, und zur Ermittlung der Zeit und der Beschaffenheit des Anschlages lässt sich das Telephon anscheinend verwenden.

Wir kehren nun zur Besprechung der Curven zurück, die trotz dieses Fehlers immerhin einiges zeigen, weswegen sich deren Abbildung verlohnt.

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 7. p. 385. 1879.

Die Curve 2, Taf. II ist keineswegs typisch. Vielmehr trägt an ihrem Aussehen der Umstand die Schuld, dass der permanente Magnetismus infolge zu starker Wechselströme eine erhebliche Einbusse erlitten hatte. Es ist bekannt, dass bei Magnetsystemen, deren Sättigung innerhalb der Constanz des Magnetisirungsfactors (sogenannte μ -Curve) liegt, die symmetrischen Wechselströme auch symmetrische Verstärkungen und Schwächungen hervorbringen. Liegt die Sättigungsstelle niedriger, so treten die in Nr. 6—9 wiedergegebenen Unsymmetrien auf, sobald der Strom genügend stark ist. Ich versuchte in der gewöhnlichen Weise (durch allmähliches Verschwindenlassen eines anfänglich starken Wechselstromes) den Stahlmagneten völlig zu entmagnetisiren, was offenbar nicht gelang, wie die Curven Nr. 8 und 9 lehren. Vor Herstellung der Curve 9 wurde die Entmagnetisirung vorgenommen (vgl. Nr. 8); unter der Nachwirkung dieses Wechselstromes steht wiederum der Vorgang in Curve Nr. 9. Die Curven 6 und 7 entsprechen ungefähr den Periodenzahlen 25 und 50 und sollen neben der eben besprochenen Erscheinung noch zeigen, dass der zwölfte Oberton dem Maschinenstrom angehört. Er wird in Nr. 7 von der Eigenschwingung etwas begünstigt. Curve 10 und 11 geben das Bild eines symmetrischen Verlaufes der erzwungenen Schwingung in zwei Stärken. Die Membran gehört einem Hörer von Siemens & Halske an; die Schwingungen selbst entsprechen aber einer wesentlich geringeren Durchbiegung.

Hier ist auch der Platz, einiges über die absoluten Grössen dieser Durchbiegungen zu erörtern. Um sie annähernd zu berechnen, nehmen wir an, der Spiegel bewege sich mit der geraden Verbindungslinie zwischen der Membranmitte und deren innerem Rande. (Thatsächlich erfahren die dazwischenliegenden Teile der Membran für gewisse Stellen eine grössere Drehung.) Es verhält sich alsdann die Grösse der Senkung d (Durchbiegung) zu dem Wege A des zeichnenden Lichtpunktes auf der Platte wie der Radius R der Telephonmembran zu der zweifachen Brennweite f :

$$\frac{d}{R} = \frac{A}{2f};$$

dieses Verhältniss ist maassgebend für die Beurteilung der relativen Beanspruchung der Membran. Der Wert für d selbst

soll wegen der leichteren Vorstellbarkeit ebenfalls angeführt werden. Es beträgt für die Curven auf p. 489 u. 490, welche mit Spiegel foc. 30 cm hergestellt waren:

$$\frac{d}{R} = 0,006, 0,001, 0,00025; \quad d = 0,18, 0,06, 0,015 \text{ mm} \\ (\text{angenähert}).$$

Da ja im allgemeinen im Telephon schwache Erregerströme zur Wirkung kommen, so muss es zwecklos erscheinen, solch grosse Durchbiegungen wie 0,18 mm bei $R = 30$ mm zu untersuchen. Die in den folgenden Tafeln reproducirten Vocale etc. durften nicht mehr als einer durchschnittlichen Durchbiegung der Membran von 0,02 mm entsprechen, ohne bereits eine Beeinträchtigung des Klangcharakters zu erfahren, und zwar bei einer weit grösseren Membran.

Um aber nicht mit gar zu niederen Curven fürlieb nehmen zu müssen, war es nötig, die Brennweite des Hohlspiegels zu vergrössern; ich ging dabei bis zu einer Brennweite von 200 cm. Dass sich damit ohne weiteres feine Linien nicht mehr herstellen liessen, ist wohl einleuchtend. Denn bei meiner Linse von 56 cm Brennweite hätte das Bild eines Diaphragmas von 0,1 mm Durchmesser fast die vierfache Grösse erreicht. Damit hätte ich keine scharfen Linien erzielen können. Zum Eigenstudium ist es ja recht gut angängig, sogar vorzuziehen, kleinere Brennweiten zu verwenden, langsamen Trommelgang und möglichst enges Diaphragma. Nur ist zu bedenken, dass Löcher von beträchtlich geringerem Durchmesser als 0,1 mm starke Beugung zeigen. Die Linie von 0,05 mm Dicke, welche man bei Anwendung eines Spiegels von halber Brennweite des Objectives erhält, reicht aber aus, um viele Feinheiten zu erkennen, namentlich wenn durch nachfolgende Anordnung das Uebersetzungsverhältnis nahezu verdoppelt wird, ohne die Schärfe des zeichnenden Lichtpunktes zu ändern.

Der Kunstgriff besteht darin, dass das vom Hohlspiegel H (Fig. 5) reflectirte Licht nicht gleich auf die photographische Platte vereinigt wird, sondern dass es erst einen festen Planspiegel P' trifft, welcher das Licht nunmehr als bereits concentrirtes nochmals auf den beweglichen Spiegel zurückwirft. Die Brennweite wird auf diese Weise verkürzt, daher die Schärfe des Bildes gesteigert, der Ausschlag entspricht mithin der ur-

sprünglichen Brennweite des Spiegels. Zu diesem Experimente dürfen natürlich nur Präcisionsspiegel mit Oberbelag verwendet werden (vgl. Anhang). Der erhöhte Lichtverlust durch mehrfache Reflexion ist wohl misslich, kann aber durch Anwendung eines grösseren Spiegels — etwa 15 mm Durch-

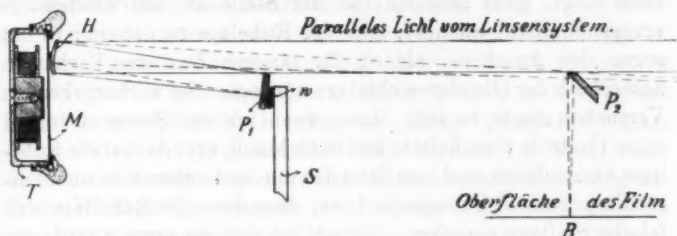


Fig. 5.

messer — compensirt werden, sodass eine für die Reproduction hinreichende Schwärzung eintritt. Für das Selbststudium genügt schon der vierte Teil des Lichtes hinlänglich; mir aber musste daran gelegen sein, recht contrastreiche Negative zu erzielen, um Originalbilder veröffentlichen zu können.

Die Curven Nr. 2 u. 6—9 sind noch mit Hohlspiegeln foc. 50 cm hergestellt¹⁾, dagegen Nr. 1, 3—5, 10 u. 11 mit foc. 100 cm.

Die Maschine lieferte bei 100 Wechseln pro Sec. eine Mindestspannung von 70 Volt. Es wäre deshalb wohl geeigneter gewesen, bereits hier — so wie es späterhin geschehen ist — das Telephon in den Nebenschluss zu legen, um die Spannung an der Unterbrecherstelle herabzusetzen. Hier aber wurden zunächst bifilare Widerstandsrollen vorgeschaltet, um die Stromstärke zu verringern. Die Richtung oberhalb der Abscissenaxe entspricht wieder der Anziehung. Nach dieser Richtung hin ist auch die Symmetrielinie der Curve verschoben weil mit der Näherung der Membran an die Polschuhe der magnetische Widerstand herabgesetzt wird, und daher der verstärkenden Hälfte der Stromcurve ein erhöhter magnetischer Effect zukommt. Wir sehen daher die Mittellinie, welche der Ruhelage entspricht an einer Stelle, welche weiter von den Polschuhen des Magnets entfernt ist, als die eigentliche Symmetrie-

1) Ohne doppelte Reflexion, ausserdem mit Spiegelunterbelag.

linie.¹⁾ Aber etwas viel Merkwürdigeres enthalten die Curven 3—5: nur in einem Falle (Nr. 4) stellt sich die Membran nach dem Abklingen, und zwar erst allmählich wieder, in die frühere Ruhelage ein; die anderen Curven, wie auch viele ähnliche nicht abgebildete der gleichen Serie, zeigen, dass die Membran dazu neigt, ganz langsam von der Stelle ab, bei welcher die erregende Kraft ausliess, sich der Ruhelage zu nähern; es hat sogar den Anschein, als ob für längere Zeit ein Verharren ausserhalb der Gleichgewichtslage vorliege. Bei vorhergehenden Versuchen zeigte es sich, dass, wenn ich den Strom zu irgend einer Controle einschaltete und unterbrach, kurz darauf die Ruhelinie aufzeichnete und erst dann den automatischen Ein- und Ausschaltprocess sich abspielen liess, dass dann die Ruhelinie eine falsche Stellung einnahm. Namentlich gab die erste Anordnung (wie bei Curve 2) Gelegenheit zur Wahrnehmung dieser Erscheinung.

Den eigenartigen Einfluss einer Gummidämpfung sieht man in Abbildung Taf. II, Nr. 5 sowohl auf die Curvengestalt, wie auch auf das Nachklingen selbst, das hier an die früher schon besprochenen Wellenformen erinnert. (Curve 7—12, Fig. 2.) Das Nachklingen der ungedämpften Membran verlief gerade bei den abgebildeten Curven recht spärlich; in anderen Fällen erstreckte es sich mitunter über den ganzen stromlosen Zwischenraum. Auch die hohen Schwingungen beim Oeffnen (das Schliessen soll hier wegen der Ungenauigkeit gar keine Berücksichtigung finden) des Stromes treten wieder auf. Die Curvengestalt der Sinusschwingungen ist je nach dem Grade der Annäherung des zwölften Obertones an die Tonhöhe der Eigenschwingung mehr oder weniger reich an solchen Partialschwingungen. In einigen Curven der gleichen Gattung sind sie kaum sichtbar.

In den Curven 12—16 wiederholt sich der Vorgang des An- und Abklingens kurz hintereinander; es wurde nämlich der Fallcylinder (Fig. 4, p. 503) späterhin aus zwei durch ein dünnes Zwischenstück *F* starr miteinander verbundenen Teilen C_1 und C_2 zusammengesetzt. Der Abstand des Contactes von der Excenterschraube *S* ist übrigens in dieser Figur der Deutlichkeit zuliebe stark übertrieben dargestellt.

1) In den Lichtdrucken ist die feine „Mittellinie“ oft nur ganz schwach herausgekommen; eine Lupe wird häufig das Auffinden erleichtern.

Die Curven dieser zweiten Serie über das Nachklingen und Ansprechen haben die grosse, auf die Herstellung verwendete Mühe nur gering gelohnt, weil infolge des schlechten Functionirens des Hilfsapparates das Anklingen selbst ganz entstellt ausfiel. Die Figurenserie 12—16, Taf. II, hat die Unbrauchbarkeit der Vorrichtung erwiesen.

Die Stärke und Beschaffenheit des unterbrochenen Gleichstromes, dessen Wirkung auf die Membran in den Figg. 12 bis 16 zum Ausdruck kommt, weicht von dem früher angewandten wesentlich ab. Die Ausschläge entsprechen einer Brennweite von 1,5 m und sind nicht grösser als 3 mm, also die Durchbiegung etwa 0,03 mm; dazu kommt, dass hohe bifilare Widerstände vorgeschaltet wurden, aber das Wasser an der Unterbrechungsstelle in den Quecksilbernäpfen des Saitenunterbrechers beseitigt worden war. Daher rührt nun auch die zackige Form der Schwingungen. Man muss bedenken, dass in den wenigsten Fällen, wo unterbrochene Gleichströme ins Telephon geschickt werden, die Unterbrechungsstelle unter Wasser steht. Die Wirkung eines Nebenschlusses wurde besonders untersucht, desgleichen festgestellt, dass die Curvenform keine merkliche Aenderung erfährt, wenn der Strom den Magneten schwächt, statt verstärkt. Auch ist die dämpfende Wirkung einer weichen, auf die Membranmitte aufgedrückte Masse in Curve 16 abgebildet. Als Dämpfungsmittel benutzte ich der Einfachheit halber die Innenseite meines Daumens, dessen Haut durch Benetzen und Reiben mit Wasser geschmeidig gemacht war. Die Stärke des dämpfenden Druckes ist ersichtlich aus dem Abstände der Ruhelinie von den Schwingungen selbst. Er übertrifft deren Grösse etwa um das Achtfache.

Anbei eine kurze Uebersicht über die Versuchseinzelheiten:

Nr.	Bifilarer Widerstand in Ω	Nebenschluss in Ω	Bemerkungen
12	2500	5000	} Membran wurde losgelassen.
13	2500	—	
14	2500	—	
15	2500	5000	} Membran wurde angezogen.
16	4000	—	

Die künstlich gedämpfte Schwingung zeigt, dass der hohe Oberton der Schwingung auf diese Weise kaum geschwächt, geschweige denn unterdrückt werden kann. Noch besser gewahrt man dies in Fig. 8 auf p. 521, welche im Zinkdruck wiedergegeben ist. Das Bild selbst gehört einer später zu besprechenden Serie an.

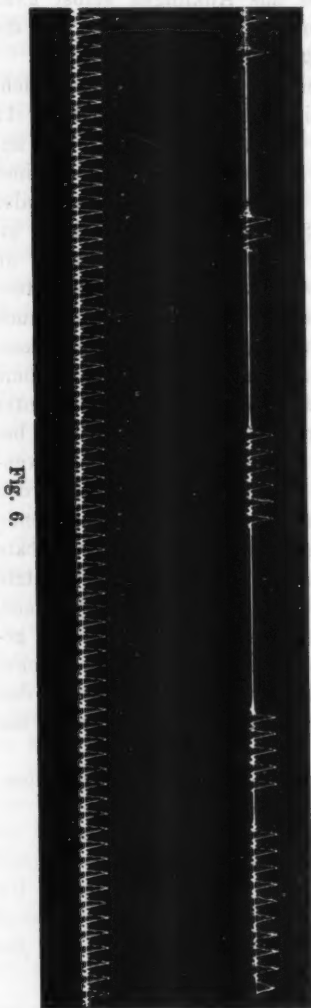


Fig. 6.

Wegen der genannten Mängel gab ich die Fortsetzung dieser Versuche auf. Erst etwa ein halbes Jahr später, leider gegen Ende der mir zur Erledigung dieser vorliegenden Arbeit gestellten Frist, konnte ich mit Hilfe eines richtig arbeitenden Apparates wenigstens noch einige Aufnahmen herstellen, in welchen die Vorgänge beim Öffnen und Schliessen so dargestellt sind, wie sie wirklich verlaufen. Ein reicheres Material über dieses Thema hoffe ich in nicht zu langer Zeit gewinnen zu können, von dem eine kleine Auslese den Nachtrag zu den weniger einwandfreien Darstellungen liefern soll. Einstweilen will ich die Construction und Thätigkeit des Hilfsapparates beschreiben.

In zwei versteiften Trägern aus Rotguss, die auf eine eiserne Grundplatte aufgeschraubt sind, lagern zwei einstellbare Stahlspitzen. Zwischen diesen läuft eine Stahlwelle, welche durch eine Riemencheibe mit zwei Schnurläufen (für verschiedene

Geschwindigkeit) gedreht wird. An die Riemenscheibe ist eine starke Hartgummischeibe angeschraubt, über welche ein Ring aus Bronzeguss gesteckt und durch Schrauben verbunden ist. Der Ring ist durch zwei dünne Sägeschnitte in zwei Hälften, R_1 und R_2 , geteilt worden, deren jede mit jeweilig einem Schleifring leitend in Verbindung steht.

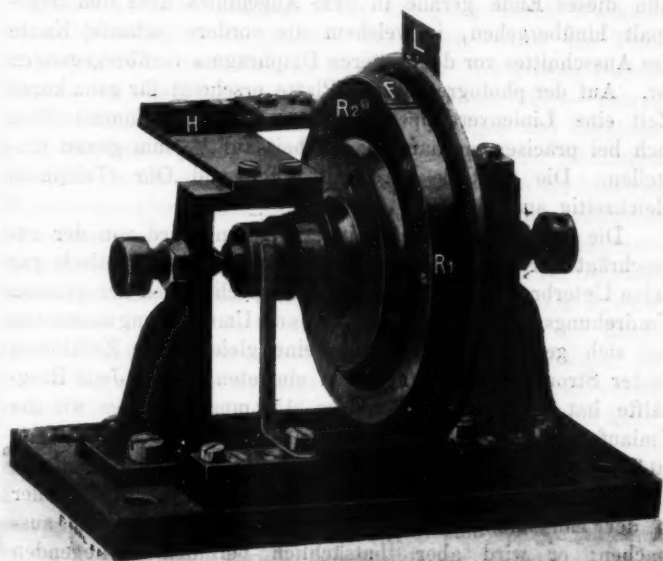


Fig. 7.

Der Sägeschnitt ist durch ein Glimmerplättchen wieder ausgefüllt. Ausserdem läuft noch eine isolirt aufgesetzte, flachringförmige, am Rande abgeschwächte Scheibe mit, die an zwei symmetrischen Stellen ausgeschnitten ist. Einer der Ausschnitte ist in Fig. 7 bei L sichtbar. Dicht davor steht ein Schirm aus gewalztem Neusilberblech von $\frac{1}{10}$ mm Stärke, in welches zwei übereinanderliegende feine Löcher gebohrt sind. Das auf diese Diaphragmen vereinigte Licht der Bogen-

lampe findet stets den Ausgang durch die obere Bohrung; dagegen ist die untere nur für die kurze Zeit geöffnet, in welcher der Ausschnitt an ihr vorübergeht.

Bei *H* sehen wir einen isolirt aufgesetzten Tisch, von welchem aus sich eine breite Feder *F* über den Ring beugt und mit dem umgebogenen Ende auf diesen schleift. Es muss nun dieses Ende gerade in dem Augenblick über den Sägespalt hinübergehen, in welchem die vordere (scharfe) Kante des Ausschnittes vor dem unteren Diaphragma vorübergegangen ist. Auf der photographischen Platte erscheint für ganz kurze Zeit eine Linienverdoppelung. Der kritische Moment lässt sich bei präziser mechanischer Arbeit auf $\frac{1}{10}$ mm genau einstellen. Die Controle wird mit Auge und Ohr (Telephon) gleichzeitig ausgeführt.

Die Breite des Sägeschnittes ($\frac{2}{10}$ mm) wird von der zugeshrägten Feder gerade überdeckt, sodass theoretisch gar keine Unterbrechung eintritt, und praktisch wegen der grossen Umdrehungsgeschwindigkeit ebenfalls die Umschaltung momentan vor sich geht und ebensowenig eine gleichzeitige Zuführung beider Stromquellen ins Telephon eintreten kann. Jede Ringhälfte hat einen Umfang von ca. 150 mm. Nehmen wir die Umlaufgeschwindigkeit so gross an, dass für einen Strom von 50 Perioden jeweilig zwei Perioden eingeschaltet sind, was also 12,5 Umdrehungen pro Sec. entspräche, so könnte ein Fehler in der Einstellung von $\frac{1}{2}$ mm erst $\frac{1}{75}$ Periodendauer ausmachen; er wird aber thatsächlich bei den vorliegenden Aufnahmen nicht über $\frac{1}{500}$ Periode = $\frac{1}{25000}$ Sec. betragen; mithin selbst bei bedeutend grösserer Trommelgeschwindigkeit zu vernachlässigen sein. Die Schaltung ist wohl ohne weiteres einleuchtend. Alle stromführenden Teile sind durch Hartgummi isolirt. Eine Gefahr des Nebenschlusses besteht in dem knappen Zwischenraum des Sägeschnittes, bez. darin, dass sich über die ausfüllende Glimmerwand kleine Schichten von abgeriebenem Metall lagern. Deshalb muss eine Probe mit dem Telephon vorangehen, nötigenfalls mit feinem Schmirgelpapier die leitende Schicht beseitigt werden.

Alle rotirenden Teile sind zwischen Spitzen laufend exact abgedreht, sodass der mit Schrauben auf das Bogenlampen-

gestell montirte Apparat nicht die geringsten nachweisbaren Erschütterungen zeigt.

Der Antrieb geschah durch die Wechselstrommaschine bez. deren Motor, von welcher ein 3 m langer Schnurlauf (mehrfache Lagen von Hanffäden) herübergelegt war. Die Maschine selbst lief sehr ruhig.

Das An- und Abklingen bei Erregung durch Wechselstrom ist in Nr. 17 dargestellt. Verwendet wurde ein Telephon von Siemens & Halske älterer Art. Die grösste Durchbiegung — entsprechend einer Brennweite von 2 m — betrug ca. 0,06 mm. Aus der verhältnismässig ruhigen und durchaus glaubwürdigen Weise, wie sich hier das An- und Abklingen vollzieht, darf nicht etwa geschlossen werden, dass die früheren Bilder etwas Unrichtiges angeben (abgesehen von der genannten Unvollkommenheit). Vielmehr kommt hier die ungemein dämpfende Wirkung des kräftigen Hufeisenmagnetes zur Geltung, weitaus stärker als bei dem Hörer von Hartmann & Braun. Ausserdem lag hier das Telephon, ganz besonders mit Rücksicht auf seinen starken Oeffnungsstrom, im Nebenschluss, der durch den rotirenden Apparat gebildet und aufgehoben wurde, sodass von einem Oeffnungsfunken keine Rede mehr sein kann.

Das Abklingen zählt zwei bis drei rasch verlöschende Eigenschwingungen. Dann stellen sich zuweilen noch eine Reihe von kleinen Schwingungen ein, etwa der Tonhöhe 1200 entsprechend, die im Original manchmal bis zum Wiedereinsetzen der Bewegung verfolgt werden können, deren Decrement also nicht stark ist. Ausserdem lassen sich wiederum beim Oeffnen (weniger beim Schliessen) des Stromes etliche 20 Schwingungen eines Tones von ca. 3000 Schwingungen erkennen. Die Eigentöne dieses Hörers wurden nicht besonders ermittelt. Lebhafter gestaltet sich das Nachklingen, wenn die Erregung durch Mikrophonströme (Inductionsströme) geschah und in der lebhafteren Curvengestalt hohe Eigentöne erregt wurden. Diese Erscheinung ist besonders bemerkenswert wegen ihrer praktischen Bedeutung. Sie versinnlicht das störende blecherne Rasseln im Hörer (Nr. 18 u. 19).

In Nr. 20 u. 21 ist ein Fall künstlich herbeigeführt, der wohl in solch schroffer Form in der Praxis selten vorkommt; es lösen sich hierbei die beiden Erregungsarten, die vorher

einzelnen untersucht wurden, momentan, d. h. ohne jedes merkbare Zeitintervall ab. Alle die Vorgänge des An- und Abklingens werden sich hierbei superponieren. Eine längere Zeit als im vorliegenden Fall wird also die Membran niemals brauchen, um sich endgültig einer Bewegungsform anzupassen. Abgesehen von Störungen im Mechanismus der künstlichen Sprachübertragung könnte es ja möglich sein, dass in der Dynamik der Sprache selbst jähe Aenderungen eines harmonischen Zustandes vorliegen. Z. B. erwecken die auf sogenannte Explosivlaute folgenden Vocale oftmals den Eindruck einer jähen Aenderung. Ich habe Photogramme über diesen Gegenstand aufgenommen und thatsächlich solchen jähen Wechsel gefunden, allerdings nicht gerade da, wo ich sie am stärksten vermutete.

Die Curven für die Vocale sind nicht ganz homogen. Es mag der Grund darin gesucht werden, dass ich am Tage der Herstellung etwas erkältet war, dass also die Rauigkeit des Kehlkopfes mit ins Spiel kommen konnte; ausserdem hielt ich das Mikrophon in der Hand, weil ich gleichzeitig die Curven beobachten musste (vgl. Taf. IV—VI, Abbildung von Vocalen etc., worin die Gleichmässigkeit der Perioden deutlich hervortritt). Die Trommel lief mit 0,7 m Geschwindigkeit. Die Periodenzahl des Wechselstromes betrug rund 50 pro Sec. Der Name des Vocales thut hier nichts zur Sache; beachtenswert ist seine Lage, die als *f* ungefähr dem mittleren Sprachton einer Männerstimme zukommt; vor allem aber die Form seiner Periode, die in allen drei Fällen der Curve 20 nach längstens einer Schwingung regelmässig wird. Von der Curve 21 kann man fast dasselbe behaupten. Dem allgemeinen Eindruck nach hat sich also ein Uebergangsprocess nach etwa $\frac{1}{200}$ Sec. abgespielt.

In dem zu Nr. 22—24 gehörigen Experiment ist der alltäglich beobachtete Vorgang der Superposition zweier andauernder Wellenformen künstlich auf die Membran übertragen. Eine Beeinträchtigung der Verständlichkeit von Worten in entsprechender Stärke fand trotz der erheblichen Membranausbiegungen nicht statt.

Ungeachtet der häufigen Spitzen in den Curven, welche auf einen jähen Wechsel der Bewegungsrichtung deuten, treten

doch hier niemals die hohen Eigenschwingungen auf, wie wir sie schon oftmals beim Oeffnen und Schliessen des Stromes beobachtet haben. Eine plötzliche Bewegungsänderung kann demnach nicht deren Ursache sein.

Von der vorliegenden Reihe hätte ich gern eine grössere Anzahl Controlaufnahmen hergestellt; infolge Beschädigung des Spiegels, dessen Oberbelag wegen des trüben Wetters nicht umgehend hergestellt werden konnte (vgl. Anhang), war mir dies leider nicht mehr möglich; doch beabsichtige ich, die Untersuchungen über die Frage des An- und Abklingens gelegentlich weiter zu verfolgen.

Die experimentelle Behandlung des Stoffes ist an sich nicht schwierig; wie man sieht, erfordert sie aber sehr präzise Vorrichtungen; primitive Hilfsapparate, wie ich sie leider anfänglich anwandte, führen leicht zu Irrtümern, keinesfalls aber zum Ziel.

II. Abhängigkeit der Curvengestalt der Membranschwingungen von den Verhältnissen im Stromkreis und von der Beschaffenheit der Erregerquelle.

(Hierzu Tafel III.)

Aus den bisherigen Curven ging bereits hervor, dass bei den principiell gleichen Erregungsarten — von Mikrophonströmen ganz abgesehen — mittels Wechselstrom und gar mittels unterbrochenem Gleichstrom recht verschiedenartige Bewegungsformen entstehen können. Es wird selbst nach gründlicher Durchsicht der vorliegenden Abbildungen eine gewagte Sache bleiben, auf Grund ähnlicher Bedingungen (bez. der Erregungsarten und der Widerstandsverhältnisse etc.) das Aussehen der Curven vorauszusagen; immerhin lassen sich für bestimmte Verhältnisse Schwingungsformen der Membran erzielen, die eines gewissen Grundcharakters nicht entbehren; und die ich deshalb in den Abbildungen Taf. III zusammengestellt habe. Sie beziehen sich nur auf unterbrochenen Gleichstrom, der einer Accumulatorenatterie mittels Saitenunterbrechers entnommen wurde. Untersuchungen über die Wirkungen eines Inductoriums, sowie eines elektrolytischen Unterbrechers auf die Membran sind in Aussicht genommen.

Um die Uebersichtlichkeit durch weitläufige Combinationen nicht zu stören, verzichtete ich auf das Variiren der Periodenzahl selbst. Wohl aber unterzog ich zwei verschiedenartige Telephone der vergleichenden Behandlung; 1. das Telephon von Siemens & Halske neuerer Art, mit vielen Windungen und hohem Selbstpotential und starker Dämpfung, 2. das Dosentelephon von Hartmann & Braun mit wenig Windungen und geringerer Dämpfung.

Die zu dem Telephon Siemens & Halske gehörige Serie zerfällt in drei Abteilungen zu je drei Gruppen. Die Gruppen unterscheiden sich untereinander durch die Zeitverhältnisse betreffs der Andauer des Stromschlusses innerhalb einer Periode.

Jede Gruppe enthält zwei unterschiedliche Fälle in Bezug auf die Einflüsse des Widerstandes bez. der Dämpfung; von unten nach oben teilen sie sich folgendermaassen ein:

1. Kein Nebenschluss an der Oeffnungsstelle.
2. Wirkung der Dämpfung durch Aufdrücken des Fingers auf die Membranmitte.
3. Wirkung des Nebenschlusses an der Oeffnungsstelle des Unterbrechers.

Für die zweite Abteilung kommt als einzige Aenderung in Betracht, dass die Membran aus ihrer Normalstellung um einen Gewindegang herumgedreht wurde, wodurch sich der Abstand von den Polschuhen um einen etwas stärkeren Betrag vergrößert, etwa um 1 mm.

Abteilung III zeigt die dämpfende Wirkung starker Inductions widerstände (normale Membranstellung).

Folgende tabellarische Zusammenstellung mag die Uebersicht erleichtern.¹⁾

1) In der Gruppe III, Taf. III gelang es mir leider nicht, die systematische Zusammenstellung einzuhalten, und zwar wegen praktischer Schwierigkeiten bei der Herstellung der Lichtdrucktafeln; ich konnte deshalb die sinngemässe Nummernfolge in Taf. III, Gruppe III nicht einhalten.

Ferner ist zu dieser Taf. II zu bemerken, dass ich in einigen Curven die „Mittellinien“ am Originalnegativ mit Tusche nachziehen musste, weil es in Anbetracht ihrer geringen Schwärzung fraglich schien, ob sie sich in der Reproduktion deutlich genug abheben möchten.

Die Nummernbezeichnung steht immer an der unterhalb der Curve befindlichen zu der Aufnahme gehörenden Mittellinie.

		Abteilung			
		I	II	III	
Membranstellung					
normal		weit		normal	
Quecksilberstand im Unterbrecher	hoch	1	10	19	Durch Nebenschluss mechanisch
		2	11	20	—
		3	12	21	—
	tief	4	13	22	Durch Nebenschluss mechanisch
		5	14	23	—
		6	15	24	—
	normal	7	16	25	Durch Nebenschluss mechanisch
		8	17	26	—
		9	18	27	—
		bifilar		hohe Induction	Dämpfung
Vorschaltewiderstände					

Telephon Siemens & Halske.

		Abteilung			
		IV	V	VI	
Vorschaltewiderstand	hohe Induction	28	32	36	Nebenschluss
		29	33	37	—
	bifilar	30	34	38	Nebenschluss
		31	35	39	—
		normal	tief	hoch	Dämpfung
	Quecksilberstand				

Telephon Hartmann & Braun.

Der Quecksilberstand des Unterbrechers wurde durch Drehen der Stellschraube in Fig. 3, p. 494 verändert. Die Curven lassen selbst am besten erkennen, wie sich dadurch die Ausdauer des Stromschlusses verlängert und verkürzt hat.

Ein bestimmtes Maass lag nicht zu Grunde. Die Durchbiegung bei normalem Quecksilberstand — und ohne Nebenschluss oder Dämpfung — betrug etwa 0,1 mm, bei dem Telephon Hartmann & Braun sind sie in Anbetracht der kleinen Membran relativ stärker.

Die bifilaren Vorschaltwiderstände waren so gross, dass der Inductions-widerstand der Telephonspulen fast vernachlässigt werden dürfte, speciell bei dem Telephon Hartmann & Braun, wo er 2000 Ω betrug, also wenn man dem Widerstand des Telephons in Ω einen zehnfachen Inductions-widerstand schätzungsweise beimisst, immer noch ca. 60 mal so gross.

Zu Inductions-widerständen für das Telephon von Siemens & Halske wurden sehr fein lamellierte Weicheisen-magnete in geschlossener Form benützt (Blechstärke 0,18 mm), deren Bewicklung fast überlastet war, sodass mit einer hohen Sättigung (und daher sehr hohen Induction) gerechnet werden dürfte. Die starke Verzögerung des Stromes drückt sich deutlich in den Curven aus. Namentlich bei dem Telephon Hartmann & Braun, dessen vorgeschaltete Inductions-widerstände aus gewöhnlichen, geschlossenen Drosselspulen mit Drahtbündeln als Eisenkern, sind die Unterschiede für beide Widerstandsarten sehr drastisch. Man vergleiche z. B. Curve 31 mit 29. Die akustische Wirkung änderte sich natürlich ebenso auffallend, der Ton war analog der Curve 31 sehr reich an Obertönen, scharf und blechern, während er im andern Fall (Curve 29 und ähnliche) schwach und farblos wurde, in Nr. 28 noch weicher als die mit der Wechselstrom-maschine hergestellten Töne.

Beachtenswert ist es, dass beim Oeffnen des mit hoher Induction behafteten Kreises, das mit starkem Funken der Quecksilberunterbrechungsstelle vor sich ging, die Membran zwar oft sehr steil zurückfiel, aber niemals kleine Schwingungen ausführte, wie man es in den übrigen Fällen sieht, wo die Induction möglichst gering ist, der Stromabfall daher sehr schnell von statten geht.

Die Abbildungen in Fig. 8, geben einen Teil ähnlicher Versuche wieder, wobei etwa doppelt so grosse Durchbiegungen erzielt wurden. Es wurde auf die zweifache Reflexion am

Hohlspiegel verzichtet, die Brennweite betrug 75 cm. Die Wasserspülung der Oeffnungsstelle wurde beibehalten.

Man beachte die bereits früher erwähnte Wirkung der mechanischen Dämpfung, wobei die hohen Partialschwingungen nicht erdrückt werden können. Dem allgemeinen Eindruck nach ähneln diese Curven den am Anfang der Abhandlung abgebildeten (vgl. (p. 489 u. 490).

Im Anschluss hieran soll auf die Curven hingewiesen werden, welche durch Erregung mittels der andauernden oscillatorischen Stromschwankungen im Simon-Dudell'schen Flammenbogen erzeugt wurden. (Taf. II, Curven 25 u. 26.)

Das parallel zu den Kohleenden angelegte Telephon giebt ja nach der angewendeten Stromstärke einen lauten Ton, der bis zum Schrillen einer Dampfpfeife gesteigert werden kann. In Anbetracht der ungeheuren Lautwirkung benutzte ich eine geringe Vergrößerung durch einen Hohlspiegel von 30 cm foc., eine stärkere wäre indessen vorzuziehen gewesen; wegen der Dringlichkeit der Versuche konnte ich diese Aenderung nicht mehr vornehmen. Die Originalapparate stellte das



Fig. 8.

Unterbrochener Gleichstrom
von 100 Perioden.

(Verlauf in der Abbildung
von rechts nach links.)

Curven 1 u. 4 ohne Nebenschluss,
Curven 2 u. 5 mit Nebenschluss,
Curven 3 u. 6 mit Nebenschluss und
mechanisch gedämpft.

physikalische Institut in Frankfurt zur Verfügung. Hr. Prof. Dés Coudres hatte die Freundlichkeit, die Aenderungen für die Schaltung etc. zu treffen und den im Nebenzimmer aufgestellten Apparat zu bedienen. Die Lampe functionirte nicht immer gut, es war mehr eine Glückssache, den Augenblick auf der photographischen Platte festzuhalten, wo der Ton rein klang. Die Tonhöhe ergibt sich aus der Umlaufgeschwindigkeit der Trommel, welche sich auf 2 m belief.¹⁾

Wir haben es also mit Tonlagen von 1100 — 2500 Schwingungen zu thun. Viele davon sind recht schön sinusförmig, soweit man dies in einem Stromkreis mit Eisen etc. erwarten durfte. Die grösseren Curven weichen am stärksten von dieser einfachen Schwingungsform ab, es kommt zur Bildung hoher Obertöne. Den Ursachen kann ich nicht nachgehen, es liegen zu viele Möglichkeiten vor, auch soll die telephonisch gewonnene Curvenform weder für noch gegen die Annahme sprechen, dass die Form sinusartig sei. Wohl aber lässt sich die Homogenität des andauernden Singens controliren; bei den vorliegenden Versuchen war sie nur selten vorhanden, das eigenthümliche „Maunzen“ der Lampe lässt sich in den Aufnahmen sehr schön verfolgen; leider kann ich nur kurze Stücke dieser Stellen reproduciren (Figg. 25 u. 26, Taf. II).

Soll das Verfahren mit einiger Sicherheit Aufschluss geben, ob keine Partialschwingungen der Stromcurve vorliegen, so muss man eine Tonlage herausuchen, bei welcher keine der Obertöne des Telephons ansprechen. Von dem Telephon

1) Diese Geschwindigkeit wurde mit Hilfe der Secunden-Springuhr bestimmt, im allgemeinen unterlag sie keinen erheblichen Schwankungen, d. h. grösser als 5 Proc.; rasche Geschwindigkeiten, zwischen 1 und 2 m, konnten lange bis auf 1 Proc. genau aufrecht erhalten werden, ich musste aber zu diesem Zweck den antreibenden Motor (ein recht empfehlenswertes Modell, mit Flichkraftregulator, von Alfred Schöller in Frankfurt a. M.) an eine gesonderte Accumulatoren-Batterie legen, weil die Schwankungen der Bogenlampe sich in merklichen Spannungsschwankungen äusserten, welche zu Ungleichmässigkeiten der Tourenzahlen Veranlassung gaben. Genaue Tonhöhen wurden mittels Stimmgabeln festgestellt. Meistens genügte es aber, die Tonlage nur annähernd zu erfahren. Die genaue Bestimmung der Wechselstromfrequenz hätte in Anbetracht der Schwankungen des Erregerstromes zu recht umständlichen Messungen geführt.

Siemens & Halske ältere Art besitze ich keine gesonderte Darstellung der Membrantöne. Ich kann deshalb keinen Aufschluss erteilen über solche Eigentöne, die etwa in den Figg. 25 u. 26 zum Vorschein gekommen sind.

III. Einfluss der Eigentöne.

(Hiersu Tafel V, untere Hälfte.)

Die Frage nach den Eigentönen der Membran ist eine an und für sich sehr interessante; sie gewinnt besondere Bedeutung für die Untersuchung, was bei einem Photogramm lediglich der erzwungenen Schwingung entspricht und welche Abweichung hiervon zum Teile oder ganz ausschliesslich auf Kosten der Eigenschwingung gesetzt werden darf. Zur Beantwortung dieser Frage bieten meine flüchtigen Untersuchungen kein ausreichendes Beweismaterial; aber aus den Abbildungen erkennt man immerhin den störenden Einfluss dieser Obertöne auf die Curvenform, mithin auf den Klang an und für sich. Die kurz vor Beginn der Versuche erschienene Abhandlung von Max Wien über: „Die akustischen und elektrischen Constanten des Telephons“ kam mir erst nachträglich zur Kenntnis, sonst hätte ich wohl auf den Gang seiner Experimente Rücksicht genommen und das photographische Analogon herzustellen versucht. Uebrigens hatte ich bereits einen ähnlichen Weg eingeschlagen. An Stelle der jedenfalls viel geeigneteren Wechselstromsirene verwendete ich einen rotierenden Gleichstromunterbrecher, den ich zufällig im Laboratorium der Firma Hartmann & Brann vorfand. Er hat das Aussehen eines Collectors, enthält 48 Segmente, deren leitende Oberfläche etwa doppelt so breit ist, als der isolirende Zwischenraum. Der Strom von 70 Volt wurde mittels gewöhnlicher Schleiffeder aus Bronzeband zugeführt. Den Antrieb besorgte der Elektromotor meiner Dynamomaschine. Ein genaues Einstellen auf eine bestimmte Tourenzahl gelang mir schwer wegen der Schwankungen des Motors. Von meinem Platz aus konnte ich durch Reguliren des Nebenschlusses des Motors eine Frequenzschwankung von etwa 10 Proc. auf- und abwärts herbeiführen. Ich beobachtete deshalb beim Anlaufenlassen und Steigern der Tourenzahl den Eintritt eines lauten Pfeifens im Telephon. Daraufhin wurde die herrschende

Frequenz zu erhalten gesucht. Wenn alles zur Aufnahme bereit stand, stellte ich eine möglichst genaue Resonanz her und nahm die Belichtung etc. vor. Die Frequenz ergibt sich genügend genau aus der Trommelgeschwindigkeit, die 1 und 2 m pro Secunde betrug. Das Resonanzbereich ist nicht scharf abgegrenzt, entsprechend der starken magnetischen Dämpfung. Dass für höhere Partialtöne mehrere dicht nebeneinanderliegende Resonanzmaxima vorhanden seien, ist mir nicht aufgefallen; ich führte diesen Umstand jedenfalls auf die verhältnismässig weite Ausdehnbarkeit des Resonanzbereiches zurück, worauf ja auch Hr. Max Wien hinweist; doch werde ich künftighin auf diesen Punkt besonders achten. Die Figg. 14, 3 u. 4 in Taf. V beziehen sich auf die Grundschiwingung der Membranen der Telephone von Hartmann & Braun und von Siemens & Halske neuerer Art. Sie liegt ungefähr bei es'' (610) bez. f'' (710). Letztere Zahl deckt sich ziemlich mit der von Hrn. Max Wien gefundenen. Höhere Obertöne zeigten sich bei ca. 2200 und 3800 Schwingungen (Figg. 20 u. 19). Zur Gewinnung dieser Unterbrechungszahl musste der Collector bereits 80 Touren pro Secunde machen; dabei fingen die Segmente an sich zu verbiegen; aus diesem Grunde musste ich von der Steigerung der Frequenz absehen. Ohne Zweifel hätte ich sonst den höheren Eigenton gefunden, den Wien auf über 5000 angiebt.

Ueber die räumliche Beschaffenheit der Obertöne — etwa ihre Knotenlinien — giebt die genannte Arbeit keinen Aufschluss. Aus den Aufnahmen 9, 11, 14, 19 u. 20 entnehmen wir, dass die Partialtöne des Dosentelephons von Hartmann & Braun nicht wesentlich von der Ebene der erzwungenen Grundschiwingung abweichen, solange sie im Resonanzbereich mit der erzwingenden Kraft liegen. Anders gestaltet sich ihr Verlauf, wenn dieses Bereich nach oben oder unten überschritten wird. Curve 13 (mit ca. 690 Schwingungen) und Curve 12 (mit ca. 580 Schwingungen) stellen diese Fälle dar. Es entstehen Schnörkellinien; die Membran fängt zu schlottern an (um den treffenden Ausdruck L. Hermann's zu gebrauchen).¹⁾

1) Dieses Schlottern vollzieht sich aber keineswegs symmetrisch zum Mittelpunkt, wie ich schon anfänglich erwähnte. Ein dort aufgesetzter Spiegel zieht höchst verworrene Linien nach allen möglichen Richtungen.

Viel schlimmer wird diese Erscheinung bei dem Telephon von Siemens & Halske. Die analogen Figuren sind Nr. 4, 2 u. 1 dargestellt. Curve 4 unterscheidet sich von Curve 3 dadurch, dass die Membran um einen Gewindegang, ca. 1 mm, von den Polschuhen entfernt wurde.

Inwieweit sich der Grundton der Membran als harmonischer Partialton bemerkbar macht, mögen die Curven 9—11 bez. 5—8 illustriren. Ferner lässt sich sein Einfluss auf Tonhöhen von etwas niedriger oder höherer Lage als der genauen tieferen Octave entspricht, noch recht gut verfolgen in Nr. 8 und 9. Dagegen verlieren die grotesken Formen der analogen Figg. 7 und 6 an Uebersichtlichkeit. Hier wäre aber die Erregung durch Wechselstrom entschieden notwendig gewesen, weil man gar nicht weiss, welche Einzelheiten in der Periode der erzwingenden Kraft enthalten waren. Dass nämlich zur Erregung der reinen Eigenschwingung eine beliebig gestaltete periodische Kraft verwendet werden kann, das geht aus Curve e' der Gruppe $a' - a''$ in Taf. V hervor, wo es sich darum handelt, den Einfluss des Eigentones auf die Curvengestalt von Vocalen zu untersuchen. Der ins Mikrophon schrill angesungene Vocal A auf e' hatte gewiss eine complicirte Stromperiode zur Folge. Der Effect auf die Membran ist aber ganz einfacher Art. Einen strengen Beweis enthält das Gesagte nicht, aber es hat die Wahrscheinlichkeit für sich. Die höheren Eigentöne des Telephons Siemens & Halske (älterer Art) habe ich durch Singen und Pfeifen in das Mikrophon herauszufinden versucht. Die Mikrophonmembran wurde mit einem Wattebausch besonders gedämpft, denn deren Eigenschwingungen spielen ebenfalls eine selbständige Rolle. Der Grundton liegt wiederum bei 730 (Fig. 18). Ferner sprach ein gepfiffener Ton von 1100 Schwingungen sehr laut an (Fig. 17); verhältnissmässig stärker aber die Octave dieses Tones von 2200 Schwingungen, der als eigentlicher Partialton aufzufassen ist, und welcher seine Schwingungen in völlig abweichender Richtung ausführte, sodass das Photogramm ein verschwommenes Bild darstellt (Fig. 15).

Die Klangfarbe der hohen Obertöne, worunter sich jedenfalls noch die von M. Wien genannten viel höheren, nämlich ca. 5000 und nochmals höhere, einmischen, ist metallisch,

blechern; durch ihre Existenz wird wahrscheinlich das Klirren und Rasseln hervorgerufen, das wir leider so oft bemerken; beim Phonographen, namentlich bei den lautsprechenden Apparaten muss fast stets ein derartiges Rasseln mit in Kauf genommen werden. Ich beobachtete häufig die Wiederkehr des blechernen Vibrirens bei gleicher Tonhöhe und überzeugte mich, dass es nicht etwa den Teilen des reproducirenden Apparates (Schalltrompete etc.) zuzuschreiben ist. Vielmehr mögen die Eigentöne der Aufnahmemembranen die Schuld tragen. Der Umstand, dass das schreibende Hohlmesser des Phonographen (oder dessen Ersatzstück bei anderen Constructionen) durch die Arbeit des Einschneidens in das Wachs eine fortwährende Dämpfung erleidet, kann nicht als absoluter Hinderungsgrund für die Aufnahme der Eigenschwingungen angesehen werden, namentlich bei hohen Schwingungen, deren Amplitude an und für sich gering ist.¹⁾

Wie vorhin erwähnt, neigt auch die Mikrophonmembran dazu, Schwingungen, die ihren Eigentönen entsprechen, verstärkt wiederzugeben. Man braucht nur chromatisch in das Mundstück hineinzusingen und zu pfeifen, um an den deutlichen Mitschwingungen solche Resonanzstellen zu ermitteln. In hohem Grade machen sie sich bemerklich bei dem Mikrophonmodell der Telephonstationen der Reichspost, die leider noch zum grossen Teil in Betrieb sind, allwo ein System von ineinander gelagerten Kohlewalzen mit der Holzmembran starr verbunden ist. Die Filz- oder Federdämpfung beugt wohl weiteren Eigenwilligkeiten vor; allein die Stärke der Resonanz bei der Membran herrscht gleichwohl an. Sehr viel mehr in dieser Quelle, als in den Eigenschwingungen der Hörermembran muss der Uebelstand der gestörten Deutlichkeit gesucht werden; es ist bei neueren Constructionen auch gelungen,

1) In der genannten Arbeit von M. Wien findet sich p. 455 Anmerkung 2 ein Hinweis auf das charakteristische „Telephongeräusch“, welches durch sehr hohe Schwingungen hervorgebracht wird. Anscheinend sind hier die sehr hohen Formanten der Consonanten (Zischlaute) gemeint. Dann darf wohl auch das permanente Geräusch auf solche hohe Frequenzen zurückgeführt werden, welches man bereits vernimmt, wenn nur der Hörer mit dem Mikrophon in Verbindung steht, ohne das äussere Erschütterungen auf dieses wirken.

die Eigenschwingungen wesentlich abzuschwächen, so z. B. in allen Kohlepulvermikrophonen (Berliner's Universal-Transmitter, Mix & Genest etc.).

Meiner experimentellen Beobachtung nach werden die hohen Eigentöne, welche das Rasseln bedingen, in verhältnismässig stärkerem Maasse hervorgerufen, wenn die Amplitude der Membrandurchbiegung vergrössert wird, und zwar über die Grenze hinaus, welche man für Reproduction der Sprachlaute einhalten muss. Der Grund ist nicht ohne weiteres klar. Bei Stimmgabeln, (Zungen, Saiten und dergleichen,) welche als homogene Gebilde betrachtet werden müssen, und deren Teile einer gleichartigen Spannung etc. unterliegen, beobachtet man eher das Schwächerwerden der Partialtöne bei wachsender Amplitude des Grundtones. Hohe Obertöne, der 18^{te} oder 54^{te}, erscheinen nur bei hartem, kurzem Anschlagen.

Darstellung von Sprechlauten.

(Hierzu Tafel IV u. VI.)

Die bisher eingeschlagene Methode zur Herstellung von Photogrammen kleiner Schwingungen ist wohl die denkbar einfachste. Sie wird auch für denjenigen, der sich nie mit ähnlichen Versuchen beschäftigt hat, gewiss keine Schwierigkeiten bieten. Gerade wegen ihrer Einfachheit empfahl mir Hr. Prof. W. Wien, den Versuch zu machen, mittels dieser Methode die geringen Schwingungen zu photographiren, welche bei der telephonischen Sprachübertragung vorkommen. Die modernen Telephone und Mikrophone leisten gewiss Vortreffliches in der getreuen Wiedergabe der gesprochenen Worte, sodass man an der Charakteristik der Schwingungsform ihrer Membranen keinen Zweifel mehr hegen darf. Wenn also überhaupt in dem Photogramm sprachlicher Vorgänge ein brauchbares Mittel zu deren Studium erblickt werden kann, so wäre es wohl wünschenswert, auf einem solch einfachen Weg zu diesen Aufnahmen zu gelangen.

Von seiten der Physiologen und Sprachforscher wurden deshalb seit langer Zeit Versuche angestellt, die Schwingungen von Membranen aufzuzeichnen. Aber erst die photographische

Methode ermöglichte es 1889 L. Hermann¹⁾, als dem ersten, getreue Abbilder der wirklichen Membranbewegung ohne störende Einflüsse eines willkürlich schwingenden Uebersetzungssystems zu liefern. Seine bis heute fortgesetzten, ungemein präzisen Untersuchungen haben ein immer feineres mechanisches Functioniren seiner Hilfsapparate bedingt. Die Methode ist kurz folgende: Die zu analysirenden Laute werden gegen die Aufnahmemembran eines Phonographen gesprochen bez. gesungen. Darauf wird die reproducirende Membran eingeschaltet, deren Bewegungen von ihrer Mitte aus auf ein Hebelsystem übertragen werden, woran ein Spiegel sitzt. Die Uebersetzungen sind derartig gross, dass bei einer Brennweite von nur 65 cm eine 740 fache Ordinatenvergrösserung erreicht wird, ja bei Anwendung von zweimaliger Hebelübersetzung eine solche von über 4000. Letztere diente hauptsächlich zur Abbildung der Schwingungen von Consonanten. Diese Uebersetzungsverhältnisse sagen mehr denn weitere Ausführlichkeiten, mit welcher enormer Präcision die mechanischen Teile ausgeführt sein müssen. Später hat A. Samojloff²⁾ eine einfache Methode publicirt, bei welcher der umständliche Apparat reducirt wird bis auf eine Membran aus gepresster Korkmasse, gegen welche gesprochen wird und deren Bewegungen von der Mitte aus auf einen Spiegel übertragen werden, der von einer schwachen Feder gegen die Membranmitte angedrückt wird. Diese Methode hat den grossen Vorzug der mechanischen Einfachheit, ferner der Zeitersparnis bei der Aufnahme; denn die Walze des Phonographen muss beim Reproduciren ganz langsam laufen, um jede Eigenschwingung des Hebelsystems möglichst zu vermeiden.

Samojloff's Einrichtung gestattet leider keine directe Controle durch das Gehör. Es steht aber nichts im Wege, die gleiche Vorrichtung am Telephon anzubringen. Ich glaube wohl, dass ich mich zur Nachahmung seiner Methode (bei dieser Combination) entschlossen hätte, wenn mir die ganzen Arbeiten auf besagtem Gebiete bekannt gewesen wären. Ich erfuhr davon erst nach Beendigung meiner Versuche. Dank

1) L. Hermann, l. c.

2) A. Samojloff, l. c.

dieser völligen Unabhängigkeit enthalten die Ergebnisse manche Einzelheiten, die bei den anderen Methoden weniger oder gar nicht zu Tage getreten sind; andererseits gewinnen dadurch thatsächliche Uebereinstimmungen an Wert. Ueber die eigentliche phonetische Bedeutung der Curven Betrachtungen anzustellen, kann nicht mehr meine Aufgabe sein. Ich beschränke mich daher auf eine kurze Erklärung mit besonderer Berücksichtigung der Fehlerquellen.

Ein Sprechtelefon in Dosenform, wie das bisherige von Hartmann & Braun, nur mit wesentlich feinerer Wicklung, stand mir nicht schnell genug zur Verfügung. Ich werde es aber künftighin den übrigen vorziehen, weil die Membranschwingungen nicht so wirre Formen annehmen, wie es bei den Siemens'schen Hörern, namentlich dem neueren der Fall war.

Das bereits erwähnte Mikrophonmodell der Reichspost in Verbindung mit dem Siemenshörer erwies sich gänzlich unbrauchbar. Es musste ein derartig starker Strom verwandt werden, dass sich die Kohlewalzen erwärmten, oder so laut gesprochen werden, dass es zum Abreißen der lockeren Contacte kam.

Dagegen gab das Mikrophon von Berliner (Universal-Transmitter) einen sehr guten Effect. Ich will gleich hier bemerken, dass die Anwendung starker Ströme im Kohlepulvermikrophon kein Nachteil für die deutliche Lautübertragung sein kann. Nur das „Summen lockerer Contacte“ wird naturgemäss stärker. Ich selbst schloss den Strom von zwei Accumulatorzellen kurz mit dem Mikrophon. Es erwärmte sich nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde merklich. Bei Versuchen, die im Würzburger Institut mit der sprechenden Bogenlampe angestellt wurden, musste die Mikrophonmembran fortwährend gedreht werden, um einem Verbrennen des Kohlepulvers etc. vorzubeugen. Dabei wurde es sehr heiss. Trotzdem vollzog sich die Lautübertragung mit einer vorzüglichen Reinheit, bei starkem Singen oder Sprechen ebensogut wie bei schwächerem.

Die störenden Nebengeräusche entstehen durch zu starkes Schwingen der Mikrophonmembran, hauptsächlich aber durch das Schlottern der Eisenmembran bei zu grossen Excursionen.

Die Deutlichkeit des Telephons litt an und für sich nicht

durch dieses Rasseln. Der Klangeffect war so gross, dass man an allen Stellen des Zimmers, wohin der Hörer zu Controlversuchen gebracht war, die sämtlichen Worte verstand. Diese Stärke liegt ungefähr den Aufnahmen auf Taf. VI zu Grunde, sowie den jeweilig grössten Curven der Taf. IV. Dortselbst sind Gruppen zu je drei Stärkegraden aufgeführt, die mittlere entspricht der von starken Beiklängen fast durchweg freien Membranschwingung; die noch kleinere derjenigen, welche den Klang völlig rein wiedergiebt, ohne jeden näselnden Phonographenton. Diese Stärkeabstufungen gelten natürlich nur annähernd, ebenso wie auch die störenden Erscheinungen von der Art des Vocale, seine Höhe etc. abhängig sind.

Das Vergrösserungsverhältnis berechnet sich auf etwa 80, da die Brennweite des Spiegels 200 cm betrug. Die effective Durchbiegung muss aber immer wieder in Bezug zu dem Radius beurteilt werden; L. Hermann's Phonographenmembran hat 16,5 mm Radius, die des Siemens'schen Hörers 43 mm (ohne Rand). Es ist ferner zu bedenken, dass etwa die 8fache Kraft notwendig ist, um eine Membran von halber Grösse um den gleichen linearen Betrag durchzubiegen.

Mit der Anordnung von Samojloff liesse sich daher leicht die gewünschte Vergrösserung erzielen. Je nach der Belichtungsstärke (cet. par.) fällt die Dicke der Linie aus; sie beträgt bei den Originalaufnahmen zu Taf. IV—VI etwa 0,1 mm. In der Reproduction wird sie leider stark verbreitert und zwar um einen constanten Betrag nach beiden Seiten, sodass die dünnen Curven verhältnismässig mehr an Schärfe einbüssen als die dicken.

Bei schneller Bewegung des Lichtpunktes (reellen Bildes des Diaphragmenpunktes) auf der Filmsschicht entsteht eine feinere Linie, als sie sich nach den optischen Verhältnissen berechnet, bei geringer Bewegung infolge der Dispersion trüber Medien eine wesentlich gröbere. Verfeinernd wirkt auch das Vorhalten einer Gelbscheibe, es schwächt natürlich die Schwärzung. Ich habe mehrfach bei gleicher Vergrösserung Linien von ca. $\frac{1}{20}$ mm Breite erhalten und bin auch gern bereit, Copien solcher Aufnahmen, eventuell kleine Originalfilme zur Ansicht zu versenden.

Bei Anwendung einer Lupe lassen derartig feine Curven von 1 mm Amplitude noch recht viele Einzelheiten erkennen.¹⁾ Alsdann hätten wir es mit Durchbiegungen zu thun, wie sie den Abbildungen von Hermann's Vocalcurven zukommen; mithin konnte auf die Hebelübertragung verzichtet werden und erst wenn zur Ermittlung von Consonanten die Vergrößerung auf diesem primitiven Weg nicht mehr ausreicht, möchte ich die Combination meiner Anordnung mit der von A. Samojloff zur Anwendung gebrachten Uebersetzung empfehlen.

Einfluss der Eigenschwingungen der Membran auf die
Curvenform der Vocale.

Wir haben zu Anfang bereits gesehen, dass selbst bei geringer Tonhöhe die Verschiedenartigkeit im Aussehen der Curven merklich abhängt von der Periodenzahl der erregenden Kraft. Der Einfluss wird sich um so weniger geltend machen — bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen — je weiter die erzwungene Periode von der Eigentonhöhe entfernt liegt; ferner, je weniger irgend ein harmonisches Verhältnis zwischen beiden Schwingungszahlen vorliegt. Eine strenge Durchführung dieser Untersuchung müsste mit völlig gleichartigen Erregungsformen — etwa mittels der Wechselstromsirene — vorgenommen werden, bei anhaltend gleicher Stärke. Dies ist hier nun nicht geschehen; als Erregerquelle dienten die Wechselströme des Transformators, in dessen Primärspule das Mikrophon lag. Dieses wiederum wurde durch Ansingen des Vocale *A* erregt. Da ich persönlich eine umfangreiche Tenorstimme besitze, so konnte ich mittels Bruststimme und voix-mixte die beiden Octaven von *A* bis *a'* ansingen (und zwar in den Tonfolgen der *F*-dur). Die weitere Octave bis *a''* erreichte ich durch Anwendung der Fistelstimme (Falsett). Nun ist es ja bekannt, dass selbst bei „ausregistrierten“ Stimmen sich die Klangfarbe mit der Tonhöhe ändert; namentlich bei höheren Tönen gelingt die Färbung nicht immer nach Wunsch.

1) Auch beim Betrachten der Reproductionen wird eine Lupe manche Einzelheiten aufdecken, wenngleich die eigentlichen Feinheiten bei der Reproduction durch Lichtdruck verloren gehen.

Die periodisch erregende Kraft war mithin keineswegs homogen; auch die Tonstärke konnte nur annähernd nach dem subjectiven Eindruck aufrecht erhalten werden. Trotzdem zeigen die 3 Gruppen auf Taf. V recht deutlich, wie sich die Membran des Siemens'schen Hörers den einzelnen Tonhöhen gegenüber verhielt. Von *A* bis *B'* machen die Abbildungen einen recht glaubwürdigen Eindruck, d. h. man vermeint aus ihnen die Charakteristik des Vokales herauslesen zu können, ohne durch eine starke Beimischung von ungewünschten Schwingungen irre geführt zu werden. In dieser Beziehung sind sie sehr ähnlich den auf anderem Wege gewonnenen Vocalschwingungen (vgl. L. Hermann und A. Samojloff). Darüber hinaus verliert zunächst die charakteristische Färbung des Vokales in der Singstimme, wenngleich ich bemüht war auf Kosten des Timbres bez. der Klangsönheit einen möglichst deutlichen Vocal *A* zu singen. In diesem Umstande darf aber nicht die hauptsächlichste Ursache zu der völligen Charakterlosigkeit der höheren Membranschwingungen gesucht werden; vielmehr zeigt sich unverkennbar die Einwirkung der Eigenschwingung auf die Tonlage *e'*, *f'*, woselbst der Eigenton die Rolle des ersten Obertones spielt und gar im Bereich *e'' f'' g''*. (Leider fehlt in Gruppe *a—a'* das *g'*.) Ich weise zurück auf die Abbildungen des Eigentones, der in Nr. 3 und 4 auf gleicher Tafel isolirt dargestellt wurde. Die Erregung blieb damals homogen, wenn auch nicht sinusförmig. Zu dem Grundton der Eigenschwingung gesellt sich nun noch für manche Lagen (z. B. *a' b' e'' a''*) ein höherer Partialton, der sich anscheinend nicht nur einmischt, sondern auch häufig die Amplitude der erzwungenen Schwingung herabzudrücken sucht. Dieses Ereignis tritt im allgemeinen nur bei relativ starker Amplitude der erzwungenen Schwingung auf. Gerade diese Curven darf ich wohl als Illustration zu der Schlussbemerkung der M. Wien'schen Abhandlung (p. 458) anführen. Diese Arbeit macht auch wohl weitere Bemerkungen über den Einfluss der Eigentöne auf die Verständlichkeit gesprochener Worte überflüssig; nur möchte ich noch darauf hinweisen, dass es offenbar in manchen Fällen unangebracht ist, bei mangelnder Deutlichkeit den Fernsprechenden zu ersuchen, lauter zu sprechen; denn dadurch werden ja erst recht die

rasselnden Partialtöne der Telephonplatte überhand nehmen; weit eher lässt sich hoffen, dass durch Verlegen des Sprechtones in ein höheres oder tieferes Bereich die Verständlichkeit gefördert wird.

Ungeachtet der Wahrnehmung, dass der Spiegel ausser seiner Hauptbewegungsrichtung noch kleinere Schwingungen nach der Seite ausführt — eine Erscheinung, deren Beurteilung nützlich sein kann und deren Auftreten bei Anwendung eines Spaltdiaphragmas wohl unerkannt geblieben wäre — ungeachtet dessen behielt ich das punktförmige Diaphragma bei. Zukünftig wird es angebracht sein, beide Diaphragmen gleichzeitig oder abwechselnd zur Anwendung zu bringen, um den Unterschied genau verfolgen zu können.

Es wurden nun sämtliche klingenden Vocale und Consonanten des deutschen Alphabetes aufgenommen, ferner gemischte und nasale Laute. Die Filmbreite betrug gewöhnlich 10 cm; doch genügt die Breite von 3 cm vollauf, um die Regelmässigkeit der periodischen Wiederkehr beobachten zu können. Jeder Vocal etc. wurde auf vier Tonhöhen gesungen, nämlich auf *c, e, g, c'*. Von der grossen Anzahl will ich nur einen Teil veröffentlichen, der zur Genüge erkennen lässt, welche Mannigfaltigkeit und Regelmässigkeit auch bei Anwendung dieser einfachen Uebertragungsart zum Vorschein kommt. Bei der Auswahl wurde darauf Rücksicht genommen, dass verwandte und ähnliche Laute zur Ausbildung gelangten. Z. B. „*oe*“ vergleichbar mit *o* und *e*; oder *ae* mit *a* und *e*; ferner *a* mit *oa*, d. h. ein helles *a* mit einem dunklen. Um möglichste Reinheit in der Aussprache dieser Vocale zu erreichen, befolgte ich die Anweisungen, die Karl Hermann¹⁾ in seinem Lehrbuch erteilt, und die ich auch dank des persönlichen längeren Sprachunterrichtes durch den Verfasser selbst wohl richtig anwenden lernte. Dem Consonanten *r* habe ich eine bevorzugte Stellung eingeräumt (Taf. IV, untere Hälfte), weil er ja durch seine „Schnurrperiodik“ ein besonderes Interesse gewinnt. An Regelmässigkeit in der Wiederkehr dieser Periodik lässt die Wiedergabe wohl nichts zu wünschen

1) Die Technik des Sprechens von Prof. Karl Hermann, Frankfurt, Verlag von E. v. Mayer (Neumann'sche Buchhandlung).

übrig und begründet auch bis zu einem gewissen Grade die Verwendbarkeit des angewandten Darstellungsverfahrens zur Untersuchung ähnlicher Vorgänge.

Fig. 9 zeigt, was unter Schnurrperiodik verstanden werden soll; ausserdem bietet sie einen Vergleich des Reproductionsverfahrens mittels Holzschnittes gegenüber demjenigen mittels Zink- oder Lichtdruckes.

Mit dem Hörer von Siemens & Halske älterer Construction, der weniger zur Bildung störender Partialtöne neigte, gewann ich noch eine Reihe von Lauten, die etwas übersichtlicher geordnet sind (Taf. IV, obere Hälfte). Sie entsprachen alle der gleichen Tonhöhe d' , bei welcher die Wieder-



Fig. 9.

gabe verhältnismässig sehr rein geschah, und welche Stimmlage mir persönlich sehr günstig erschien, um alle Schattirungen in der Aussprache und Stärke der Laute zu beachten.

Ausser diesen einfachen Lauten suchte ich noch die Photogramme von zusammengesetzten Lauten zu gewinnen, oder von periodisch wiederkehrenden Gefügen, wie z. B. *ra—ra—ra* oder *esch—esch—esch* und dergleichen. Diese an und für sich hübsch gelungenen Experimente will ich jedoch wegen ihres ausschliesslichen Interesses für den Phonetiker nicht weiter besprechen. Abzüge stehen jederzeit zur Verfügung.

Selbstverständlich versuchte ich auch ganze Worte, einfache und complicirte zu photographiren. Der Anblick selbst ganz kurzer Wortgebilde ist schon überraschend wegen der vielen Nüancen, welche dem Ohr bez. der Auffassung entgehen; aber es liegt hierin auch die Schwierigkeit des kritischen Ueberblickes. So effectvoll vielleicht die Abbildung derartiger Aufnahmen ausfallen möchte, so muss ich doch einstweilen auf deren Wiedergabe verzichten, bis es mir gelungen ist, über-

sichtliche Fälle zu vermitteln, deren Analyse auch mit Sicherheit und methodisch durchgeführt werden kann.

Schliesslich will ich noch dankbar der freundlichen Bereitwilligkeit gedenken, mit welcher mich die Firma Hartmann & Braun, sowie Hr. Peter Schüll bei der Herstellung der Hilfsinstrumente unterstützt hat. Ganz besonders aber gilt mein Dank Hrn. Professor W. Wien für die allzeitige liebenswürdige Anteilnahme an meinen Untersuchungen.

Anhang.

Ueber die Befestigung der Präcisionshohlspiegel und über deren Oberflächenversilberung (Fig. 10).

Ueber dies schwierige und allgemein wenig bekannte Verfahren zur Herstellung dünner Plan- und Hohlspiegel soll eine gesonderte Beschreibung in der Physikalischen Zeitschrift erscheinen. Hier will ich nur erwähnen, dass ein einzelnes Spiegelchen nicht etwa aus einem kleinen Stückchen Glas herausgeschliffen werden kann, sondern dass immer eine grössere Fläche, woraus mehrere Spiegelchen herausgebohrt werden, her-



Aufkitten dünner Hohlspiegel.

Fig. 10.

gestellt wird, und zwar aus derartig dicken Glasscheiben (ca. 10 mm), dass ein Verziehen während der Bearbeitung ausgeschlossen ist. Die optische Herstellung fällt meist so genau aus, dass es Schwierigkeiten macht, die Befestigung des Spiegels entsprechend präzis vorzunehmen, d. h. so zwanglos, dass keine messbare Verbiegung eintritt. Bei Galvanometern vermeidet man gewöhnlich eine starre Befestigung und stellt das Spiegelchen frei in einen Halter, der nur das Herausfallen verhindert.

Kann man aber ein starres Aufkitten nicht vermeiden, wie in den vorliegenden Versuchen (oder z. B. bei Stimmgabeln), so sind Hohlspiegel den Planspiegeln vorzuziehen wegen des Vorteils ihrer natürlichen Versteifung, welche dem Verziehen wesentlich entgegenwirkt. Ferner wähle man die grösste zulässige Dicke; man gehe nicht unter 0,3 mm. Die von mir benutzten Spiegel waren andererseits nicht stärker als 0,4 mm. Bei einer Krümmung von 30 cm (also 15 cm Brennweite) ergaben zwar auch dünnere Spiegel (bis zu 0,2 mm) sehr scharfe Linien. Die Durchmesser beliefen sich auf 6—20 mm. Kleinere Spiegel verlieren ihre Schärfe durch das Aufkitten viel eher, als solche von grösserem Durchmesser; denn es kommt auch vor, dass bei letzteren die Gesamtfläche der Verzerrung genügend Widerstand entgegensetzt, und dass nur das kleine Stückchen, woran die Kittmasse sitzt, verzogen ist. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man paralleles Licht auf den zu prüfenden Spiegel fallen lässt, und dessen Bild in der Entfernung von 2—3 Brennweiten auffängt. Ist der Spiegel durchaus verzogen, so fehlt der Fläche die gleichmässige Helligkeit, auch werden die Ränder unscharf; dagegen hebt sich bei alleiniger Verzerrung der Mitte daselbst nur ein dunkler Fleck heraus, ähnlich wie bei den als Spielzeug bekannten chinesischen Zauberspiegeln. Im Brennpunkt selbst verschwindet die Wirkung dieses Fleckens. Die Schärfe des Brennpunktes lässt sich durch directes Beobachten schwer beurteilen, einmal weil es sehr schwierig ist, genau den Brennpunkt einzustellen und weil ferner das concentrirte Lichtbild viel breiter aussieht, als es wirklich ist. Es genügt für die vorliegenden Aufnahmen, wenn das Bild auf doppelte Brennweite, wobei es der natürlichen Spiegelgrösse entspricht, keine wesentliche Entstellung zeigt.

Zum Aufkitten benutzte ich Siegellack von sehr feiner Beschaffenheit. Er hatte den Vorteil, schon bei 60° zu schmelzen, und langsam zu erstarren. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde er ziemlich hart, bei ca. 40° völlig biegsam; bei noch höherer Temperatur konnte er zu Fäden ausgezogen werden. Leider ist das Material im Handel nicht käuflich. Der gewöhnliche Siegellack ist gänzlich unbrauchbar wegen seines schnellen Erstarrens und seines hohen Schmelzpunktes, bei welchem der Silberbelag des Spiegels zerstört wird. Als Ersatz empfehle ich das sogenannte Optikerpech, flüssig bei ca. 40°, oder ein Gemisch von diesem mit gewöhnlichem Siegellack.

Das Aufkitten macht anfänglich Schwierigkeiten; es sei daher auf einzelne Vorteile hingewiesen.

Man fasse den Spiegel am Rande mit drei Fingern der linken Hand, convexe Spiegelrückseite nach aussen, und halte ihn so lange in einem Abstand von ca. 10 cm vor eine schwache Bunsenflamme (russfrei!) als es die Hand bequem verträgt. (Nicht über 40°, sonst wird der Belag gelb!) Mit der rechten Hand erwärme man ein in ein kleines Kügelchen von 2—3 mm Durchmesser auslaufendes Stück Siegellack, bis es zähflüssig wird. Alsdann drücke man es schnell auf die Mitte des Spiegelchens und ziehe das dünne Stück zu einem spitzen Ende aus, das mit der Scheere abgeschnitten wird (vgl. Fig. 10).

Nun ist es gut, den angesetzten Siegellackkegel nochmals der Flamme so nahe zu bringen, bis er beginnt, sich zusammenzuziehen, alsdann sorgt man für langsames Erkalten; dann ist jede Spannung beseitigt.

Spiegel mit Oberbelag gestatten, den Kegel mit den Fingern zu bearbeiten, sodass er völlig symmetrisch ausfällt, bez. den Versuch beliebig oft zu wiederholen. Der Unterbelag würde hierbei beschädigt.

Die gleichen Maassnahmen sind beim Aufsetzen eines entsprechenden Siegellackstumpfes auf den schwingenden Körper (Membran, Stimmgabel etc.), wenn auch weniger ängstlich, vorzunehmen. Darauf werden beide zusammen zu kittende Teile langsam über der Flamme erwärmt und aufeinander gesetzt und nach dem Augenmaass ausgerichtet. Die genauere Stellung lässt sich noch erzielen, wenn der Schwingungskörper schnell in seine dauernde Lage gebracht, und nun der Spiegel so lange gedreht wird, bis der Lichtstrahl den richtigen Weg nimmt. Nötigenfalls hält man die erforderliche Biegsamkeit des Siegellacks durch Annäherung eines heissen Metallklotzes (Lötkolben) aufrecht. Auch ist es ratsam, den Körper ins Schwingen zu versetzen, noch bevor der Siegellack erkaltet ist.

Die Verwendung von Wachs zum Aufkleben des Spiegels ist bei den vorliegenden Versuchen (noch mehr bei Stimmgabelschwingungen) unmöglich.

Spiegel mit Oberbelag¹⁾

sind fast in allen Fällen den gewöhnlichen Unterbelagspiegeln vorzuziehen. Der einzige Nachteil besteht darin, dass die Silberschicht in Räumen, die merklich mit Säuredämpfen erfüllt sind, zerstört wird. Es kommt aber sehr darauf an, wie dicht der Belag ursprünglich aufgetragen worden ist. Ich habe das Verfahren niemals persönlich versucht, weil es anscheinend, um gute Resultate zu erzielen, viel Erfahrung voraussetzt. Hrn. Peter Schüll in Bockenheim-Frankfurt ist es nach längeren Versuchen gelungen, selbst die dünnen Hohlspiegel, ungeachtet ihrer Zerbrechlichkeit beim Polieren der Silberschicht, mit einem völlig gleichmässigen und erstaunlich hellen Oberbelag zu versehen. Für seine vielen Bemühungen sei ihm an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.

Das Verfahren selbst darf ich hier nicht veröffentlichen; es geschieht auf nassem Wege und ist in hohem Grade abhängig von den Wetterverhältnissen. Es erfordert völlig klare, sonnige Tage; bei wechselnder Beleuchtung entstehen Trübungen im Belag. Dieses Erfordernis darf, wegen des unter Umständen lästigen Aufschubes in der Herstellung, als einziger Nachteil angesehen werden. Die Haltbarkeit wächst mit der Dicke und der Gleichmässigkeit des Belages, von dessen Beschaffenheit man

1) Sämtliche Spiegel bezog ich von Hartmann & Braun, Frankfurt a/M. Dieselben sind in nachfolgenden Brennweiten vorrätig bez. schnell herzustellen:

13,5, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 cm.

Die Oberflächenversilberung wird ebenfalls von Hartmann & Braun übernommen.

sich leicht überzeugen kann, wenn man den Spiegel vor das Auge hält und gegen die Sonne schaut. Als dann darf die Schicht eben noch violett durchscheinend aussehen. Solche Spiegel habe ich offen ein halbes Jahr aufbewahrt, ohne eine störende Trübung wahrzunehmen; in geschützten Räumen, z. B. in einer Galvanometerglocke, müssen sie mindestens ein Jahr aushalten. Gerade zu Ablesezwecken dürfte der Vorteil, dass die Doppelbilder verschwinden, ferner, dass bei genauen Messungen auf Correctionsglieder wegen Spiegeldicke und dergl. verzichtet werden kann, sehr erwünscht sein.

Die Linien der photographischen Curven fallen bei der Verwendung von Oberbelagspiegeln mit Brennweiten über 30 cm viel schärfer aus. Es rührt dies davon her, dass man beim Schleifen der beiden Flächen von Hohlspiegeln für rückwärtigen Belag den gleichen Radius einhalten muss, und dass es ausserdem nur annähernd gelingt, vollständige Parallelität zwischen vorderer und hinterer Fläche herzustellen. Die störenden Nebenbilder — manchmal 2 bis 3 — verschwinden auf der photographischen Platte bei schneller Spiegelbewegung; trotzdem erfährt die Filmschicht eine gewisse Trübung zu Ungunsten der Contrastwirkung.

Ein Berühren des Oberflächenbelages ist peinlichst zu vermeiden, notwendiges Abstauben mittels feinen Kameelhaarpinsels vorzunehmen. Verderblich ist mit Quecksilber untermischter Staub, in welchen der Spiegel z. B. beim Herunterfallen geraten kann. In solchen Fällen unterlasse man Säuberungsversuche durch Abwischen etc., sondern halte den Spiegel kurze Zeit in den Strahl einer Wasserleitung, worauf das Trocknen durch lebhaftes Herumschwenken des Spiegels in der Luft sogleich vorgenommen werden muss.

Ratsam ist es, bei dringenden Versuchen stets einen Reservespiegel vorrätig zu halten mit Rücksicht darauf, dass die Neuversilberung oft wochenlang nicht vorgenommen werden kann.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 3. März 1902.)

**2. Bestimmung der Leitfähigkeit
und Dielektricitätsconstanten von Lösungsmitteln
und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von
der Temperatur bis über den kritischen Punkt¹⁾;
von P. Eversheim.**

Die im Folgenden mitgeteilten Untersuchungen hatten den Zweck, die Aenderung der Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten (letztere mit *DC* bezeichnet) von Lösungsmitteln und deren Lösungen bei abnehmenden und steigenden Temperaturen bis über den kritischen Punkt hinaus zu verfolgen. Die Arbeiten schliessen sich zum Teil an die über Lösungen in schwefliger Säure von A. Hagenbach²⁾ angestellten Untersuchungen; sie sollten sowohl eine Controle abgeben für jene Versuche als auch zugleich die Frage beantworten, ob auch andere Stoffe als das von Hagenbach benutzte Lösungsmittel die eigentümlichen Aenderungen zeigten, wie sie dort gefunden wurden.

Das Verhalten der Substanzen um den kritischen Punkt beansprucht ein solches Interesse, dass es sehr erwünscht scheinen musste, weiteres Material zur Klärung der Fragen zu schaffen, die sich an jenen Zustand knüpfen, umsomehr, als diesbezügliche Versuche³⁾ den Gegenstand nicht erschöpfend behandelten. Neben der Leitfähigkeit wurde deshalb versucht, gleichzeitig mit derselben auch die Aenderung der *DC* festzustellen, was für das reine Lösungsmittel auch gelang. Daran schloss sich endlich noch eine Prüfung der Mosotti-Clausius'schen Formel:

$$\frac{D - 1}{D + 2} \frac{1}{d} = \text{const.},$$

1) Auszug aus der Dissertation. Bonn 1902.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 276. 1901.

3) Vgl. E. Franklin u. Ch. A. Kraus, Americ. chem. Journ. 24. p. 83. 1900; Verfasser legten Hauptgewicht auf den Verlauf der Leitfähigkeit überhaupt, sie untersuchten den gasförmigen Zustand nicht genauer. Vgl. ferner M. Maltby, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 154. 1895.

wo D die Dielektricitätsconstante, d die Dichte einer Substanz bedeuten.

Die Versuche ergaben, dass Lösungen in SO_2 dieselben Aenderungen zeigten, wie sie in der Hagenbach'schen Arbeit angegeben sind; dort wurden die Werte vermittelt einer von der meinigen ganz unabhängigen Methode gefunden. Es ergab sich ferner, dass auch Lösungen in Aether und Monochloräthan ein gleiches Verhalten zeigten: allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit bis dicht vor den kritischen Punkt, dann sehr starke Abnahme innerhalb weniger Grade und im gasförmigen Zustand wieder leichte Steigerung des Widerstandes. Ganz analog verliefen die Werte für die DC ; diese nimmt mit der Temperatur ab, sinkt um den kritischen Punkt sehr stark und verläuft dann constant. Die Mosotti-Clausius'sche Formel erwies sich, wie dies frühere Versuche¹⁾ bereits feststellten, als eine von der Temperatur abhängige Grösse.

Allen Messungen zu Grunde lag die Wheatstone'sche Brückencombination und zwar in der von Nernst²⁾ angewandten Form. Die notwendigen Aenderungen, sowie die Einrichtung

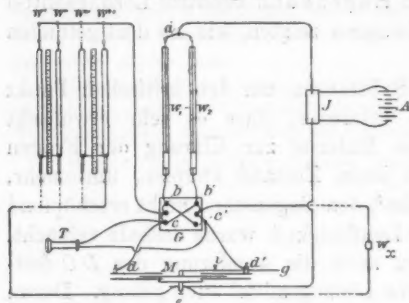


Fig. 1.

Messvorrichtung. Analog der Nernst'schen Anordnung bilden die beiden Widerstände W_1 und W_2 die oberen, W_x sowie W' W'' W''' W'''' die unteren Zweige der Wheatstone'schen Brücke; letzteren parallel liegen bez. die Capacität von W_x ,

der einzelnen in Betracht kommenden Apparate sollen hier nur kurz besprochen werden; eine genauere Beschreibung aller Einzelheiten findet sich in der von mir an der hiesigen Universität veröffentlichten Arbeit.

Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau der

1) Vgl. F. Heerwagen, Wied. Ann. 48. p. 35. 1893; 49. p. 272. 1893; ferner F. Linde, Wied. Ann. 56. p. 546. 1895 u. F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. p. 94. 1896.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 622. 1894.

und die des Messcondensators M , der aus zwei symmetrischen Hälften besteht und so angeordnet ist, dass diese sich in e dem rechten bez. dem linken Zweige der Brücke zuteilen. Mit den Punkten $b\ b'$ sind in der üblichen Weise die Telephondrähte verbunden. Zur Vereinfachung der Rechnung sind W_1 und W_2 von vornherein einander gleich gemacht; um sie auf ihre Gleichheit jederzeit prüfen zu können, ist der Commutator C so zwischengeschaltet, dass beim Wenden b' mit e bez. e' mit b in Contact kommt, sodass also W_1 und W_2 ihre Plätze miteinander vertauschen und dabei eine Ungleichheit sofort durch Aenderung des Tonminimums zu erkennen geben. Zu den Widerständen $W\ W''\ W'''\ W''''$ ist noch zu bemerken, dass dieselben an Grösse stufenförmig aufeinander folgen, damit man bei den sehr wechselnden Widerständen der Versuchsobjecte in der Lage ist, einen Ausgleich vornehmen zu können. Endlich sind noch in den Punkten a und e die Zuleitungen des Inductoriums I angebracht.

Die Prüfgefässe wurden aus Glas gefertigt. Da dieselben sehr hohe Drucke, bis etwa 90 Atmosphären, auszuhalten hatten; so durften sie keine zu grossen Dimensionen erhalten. Andererseits musste der Condensator eine genügend grosse Oberfläche haben, um Messungen überhaupt noch vornehmen zu können, und so führten die Versuche zu der in Fig. 2 abgebildeten Anordnung.

Kleine Platincyliner sind so bemessen, dass sie sich ineinander schieben lassen. Auf diese Weise entstehen mehrere Condensatoren, die das dielektrische Medium aufnehmen und eine verhältnismässig grosse Capacität besitzen. Der grösste Cylinder hatte einen Durchmesser von etwa 6, der kleinste einen solchen von 1 mm, die dazwischen liegenden 4 bez. 2. In einigen Fällen, wenn der Widerstand zu gering war, wurde der innerste Cylinder weggelassen. Die nutzbare Länge der Elektroden betrug etwa 8 mm. Es war darauf zu achten, dass diese eine möglichst gleiche Entfernung voneinander hatten und sich natürlich nicht berührten. Um sie in unveränderlichem Abstand zu halten, wurden die Zu-

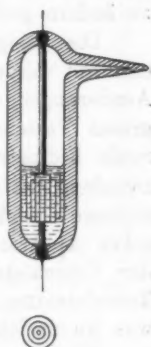


Fig. 2.

leitungsdrähte auf ihre ganze Länge im Innern des Gefässes mit Schmelzglas umgeben. Das Gefäss selbst wurde aus einem Glasrohr von etwa 7—8 mm innerem Durchmesser und einer Wandstärke von rund 3 mm angefertigt und hatte eine Länge von 4—5 cm. War gleichzeitig Widerstand und Dielektricitätsconstante zu bestimmen, so wurde natürlich das in Fig. 2 dargestellte Gefäss benutzt. Bei den Substanzen aber, deren Leitfähigkeit zu gross war, um ein Messen der DC zuzulassen, musste der Widerstand im Gefäss durch grösseren Abstand der Elektroden vermehrt werden. Es kamen dann nur zwei Cylinder in Betracht, die bei einer Länge von etwa 5 mm einen Durchmesser von bez. 6 und 1 oder aber von 4 und 0,5 mm besaßen.

Der Messcondensator (M , Fig. 1) bestand aus einem Plattenpaar aus Messingblech, das eine Stärke von etwa 2 mm besass. Die Platten waren 14 cm lang, 2 cm breit und wurden durch starke Ebonitstäbe in unveränderlichem Abstand gehalten. Ihr Zwischenraum war durch eine Hartgummiplatte von 1 mm Dicke ausgefüllt, doch so, dass dieselbe sich verschieben liess und dadurch die Capacität des Condensators zu ändern gestattete.

Die geeigneten Dimensionen waren durch den Versuch ermittelt worden. Sie mussten so gewählt werden, dass geringe Aenderungen des Dielektricum im Prüfgefäss eine möglichst grosse Verschiebung der auf dem Condensator angebrachten Scala bedingte. Aus diesem Grunde wurde als Dielektricum zwischen den Condensatorplatten Ebonit genommen, das eine kleinere Dielektricitätsconstante besitzt als das beim Nernst'schen Apparat zur Verwendung kommende Glas. Die Grösse der Verschiebung ist aber begrenzt durch die Schärfe des Tonminimums; wird jene zu gross, so wird dieses verwaschen, was ein unsicheres Einstellen zur Folge haben würde.

Wie bereits erwähnt, wurde die Messbrücke mit zwei der soeben beschriebenen Condensatoren ausgerüstet. Ihre Grundplatten wurden durch einen Draht verbunden, der seinerseits zu den Klemmen des Inductoriums führte, während sich die oberen Platten bez. dem rechten und linken Brückenzweige zuteilten. Dieselbe Ebonitplatte verschob sich gleichzeitig in beiden Condensatoren, sodass einer Verringerung der Capacität

des einen eine Vergrößerung derjenigen des anderen entsprach, die Verschiebung selbst wurde mit der Stange g vorgenommen, die gleichzeitig eine Scala trug, die sich unter dem Index i bewegte (Fig. 1). Sollte aber für denselben Scalenteil ein und dieselbe Capacität herrschen, so durften der Ebonitplatte keine seitlichen Verschiebungen gestattet sein, da dann die Verhältnisse nicht dieselben blieben. Deshalb wurden seitlich von derselben zwei Führungsrollen angebracht gegen die sie vermittelt einer dritten Rolle angedrückt wurde und somit eine sichere Führung erhielt.

Die zu messenden bez. zu compensirenden Widerstände bewegten sich in gewaltigen Grenzen, woraus sich die Notwendigkeit ergab, wie oben bereits mitgeteilt, mehrere solcher Widerstandssäulen anzuordnen (Fig. 1). Dieselben wurden in senkrechter Stellung angebracht und besaßen eine Verschiebung von etwa 50 cm. Die Flüssigkeit bestand aus einer Borsäure-Mannitlösung, die auf 1 l 121 g Mannit ($C_6H_{14}O_6$) und 41,2 g Borsäure ($B(OH)_3$) enthielt. Diese Lösung hat sich des sehr kleinen Temperaturcoefficienten halber für solche Zwecke als sehr brauchbar erwiesen.

Als Telephone wurde ein eigens zu solchen Versuchen gebautes Instrument benutzt, für das Inductorium bewährte sich vortrefflich der Saitenunterbrecher, wie er sich beim Nernst'schen Apparat vorfindet.

Bei Ausführung der Versuche zeigte es sich notwendig, das Prüfgefäß während der Messung umschütteln zu können. Um die Capacitätsmessung aber nicht durch complicirte Mechanismen zu stören, musste eine möglichst einfache Einrichtung getroffen werden, wie sie in Fig. 3 veranschaulicht ist. Zwei Glasstäbe aa wurden in einem bestimmten Abstände eingeklemmt. An ihrem unteren Ende waren die Zuleitungsdrähte zz eingeschmolzen, die zu kleinen Haken umgebogen waren. In diese kam die Schlinge s , ein Seidenfaden, zu

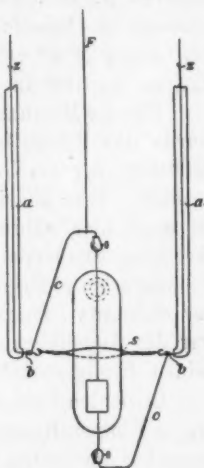


Fig. 3.

liegen, in die das Prüfgefäss eingeschoben und dann mit den dünnen Drähten *c c*, um *b b* drehbar, verbunden wurde. Spannte man durch Drehen des Gefässes den Faden an, so erhielt dieses eine feste Axe und zeigte zugleich das Bestreben, sich darum zu drehen. Durch Nachlassen des Fadens *F*, sowie durch Anziehen konnte man dann die Flüssigkeit beliebig schütteln, die Elektroden einmal mit Dampf, das andere Mal mit Flüssigkeit in Berührung bringen.

Bei den endgültigen Versuchen wurde diese Anordnung in ein Becherglas eingesenkt, das mit Olivenöl gefüllt war und langsam erwärmt wurde. Um hierbei das Oel möglichst isotherm zu halten, wurde es fortwährend durch einen Witt'schen Rührer kräftig umgerührt, ausserdem vor jedem Versuch das Gefäss geschüttelt. Ein grosser Uebelstand war nicht zu umgehen: die Zerbrechlichkeit der Gefässe bei den hohen Drucken. Obwohl sie sämtlich vorher im Luftbade auf ihre Widerstandsfähigkeit geprüft wurden, wobei etwa 60 Proc. verloren gingen, konnte doch nicht verhindert werden, dass einzelne im Oelbade zersprangen. Das Oel, in einigen Fällen bis nahezu 200° erhitzt, fing dann sofort Feuer, das bald den ganzen Apparat in Flammen setzte und ihn völlig zerstörte.

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen — bis -70° — wurde das Prüfgefäss in einen etwa 3 cm weiten Glasmantel gebracht, der ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether enthielt. Eine Einrichtung gestattete den Glasmantel, und somit auch hier während des Versuches das Gefäss zu schütteln. Wie beim Erwärmen der kritische Punkt, so konnte durch dieses Schütteln bei niedrigen Temperaturen der Moment des Erstarrens der Substanz ebenso einfach als zuverlässig bestimmt werden: war der Augenblick erreicht, so hatte ein Umlegen des Gefässes keinen Einfluss mehr auf eine Aenderung des Tonminimums.

In beiden Fällen, bei den hohen sowohl, als bei den niedrigen Temperaturen wurden die Beobachtungen beim Erwärmen gemacht; im ersten Falle dauerte ein Versuch etwa vier, im letzten etwa eine Stunde.

Fehlerquellen.

Wie schon hervorgehoben, waren zeitweilige Explosionen beim Versuche nicht zu vermeiden, und so folgte die Not-

wendigkeit, das Prüfgefäss (von einem Eisenmantel mit Oeffnungen zum Beobachten umgeben) in etwa 4—5 m Entfernung vom Beobachter aufzustellen. Die lange Leitung indes vom Messtisch bis zum Prüfgefäss lieferte einen erheblichen Beitrag zur zu bestimmenden Capacität; dazu kam noch die sehr unangenehme Thatsache, dass diese Leitung naturgemäss eine ziemliche Selbstinduction besass, die, was das Schlimmste war, mit einer Aenderung des Widerstandes ebenfalls eine Aenderung erfuhr.

In der Einleitung wurde bereits hervorgehoben, dass zur Erzielung eines guten Tonminimums in der Messbrücke diesem Umstande Rechnung getragen werden müsse, doch ist ohne weiteres ersichtlich, dass dies nicht auf Kosten der Grösse, die ermittelt werden soll, also der jeweiligen Capacität des Prüfgefässes, geschehen darf. Das wäre aber der Fall, wenn die durch Selbstinduction der Leitungen verursachte Störung jedesmal durch eine entsprechende Verschiebung der Ebonitplatte des Messcondensators zum Verschwinden gebracht, oder doch vermindert würde: die Resultate wären verdeckt durch eine für jeden Widerstand und damit auch für jede Temperatur verschiedene Grösse, die man nicht kennt und deren correcte Ermittlung weder durch Rechnung, noch durch den Versuch möglich ist. Eine einfache Maassregel aber beseitigte für immer diese bedenkliche Störung: In den entgegengesetzten Brückenzweig wurde, was Länge, Stärke und Material anbelangt, dieselbe Leitung angebracht, die dann den entsprechenden Compensationswiderstand enthielt (vgl. Fig. 1). Jetzt war auf beiden Seiten, also für jede Hälfte des Condensators, dieselbe Belastung vorhanden, der Nullpunkt hatte eine bestimmte Lage, wie auch immer der Widerstand im Prüfgefässe sich ändern mochte.

Ein Condensator wie der hier benutzte war ferner nicht frei von Beeinflussungen, die von Temperaturschwankungen oder anderen äusseren Einwirkungen herrührten. Vor allem war es notwendig, vor jedem Versuch eine Reinigung vorzunehmen; ferner zeigte es sich vorteilhaft, vor, sowie nach der Messung den Condensator zu calibriren. Dies geschah in folgender Weise: Eine constante Capacität wurde parallel zu einem der beiden Condensatoren geschaltet. Dies bedingte

eine bestimmte Verschiebung der Condensatorplatte, um Tonminimum zu erhalten. Nun wurde die erwähnte Capacität entfernt und eine Ebonitplatte so weit in den Condensator eingeschoben, dass die Einstellung wieder genau auf denselben Teilstrich erfolgte. Jetzt wurde wieder dieselbe Capacität beigeschaltet, was wiederum eine bestimmte Verschiebung verlangte, worauf die vorhin besprochene Manipulation wiederholt wurde. So konnte man fortfahren, einmal auf der rechten Brückenseite, das andere Mal auf der linken und so die ganze Scala in Strecken einteilen, von denen jede ein und derselben Capacitätsgrösse entsprach. Welche Ungleichheit ein noch so sorgfältig gearbeiteter Condensator aufweisen kann, zeigt folgendes Beispiel, wobei die Zahlen der Columnne II die Ablesungen in Millimetern auf den Condensatorscala sind, die der gleichen Capacität entsprechen; unter III sind die entsprechenden Differenzen gegeben. Teilt man jede derselben in 10 Teile, so erhält man eine Zahlenreihe, wie sie unter I gegeben ist und sich zur Berechnung sehr gut eignet; die Zwischenwerte ergeben sich durch graphische Interpolation.

Vor der Messung			Nach der Messung		
I.	II.	III.	I.	II.	III.
0	31,5	—	0	31,5	—
10	38,5	7,0	10	38,5	7,0
20	45,5	7,0	20	45,0	6,5
30	52,0	6,5	30	52,0	7,0
40	59,0	7,0	40	58,5	6,5
50	66,5	7,5	50	66,0	7,5
60	73,5	7,0	60	73,0	7,0
70	82,0	8,5	70	82,0	9,0
80	91,5	9,5	80	92,0	10,0
90	101,5	10,0	90	102,0	10,0
100	110,0	8,5	100	110,0	8,0
110	118,0	8,0	110	118,0	8,0
120	127,0	9,0	120	127,0	9,5
130	136,0	9,0	130	136,0	8,5

Handelt es sich um die Untersuchung nichtleitender Substanzen, wie z. B. des Aethers, so war das Tonminimum ohne Zuhülfenahme eines Compensationswiderstandes durch blosse Verschiebung der Hartgummiplatte im Messcondensator zu er-

reichen. Besass dagegen die Substanz Leitfähigkeit, so musste im entgegengesetzten Brückenzeige noch ein solcher Widerstand hinzugeschaltet werden, um das Telephon zum Schweigen zu bringen. Dadurch lag aber die Gefahr nahe, den empfindlichen Mechanismus der Capacitätsmessvorrichtung aus dem Gleichgewichte zu bringen. Nun hat zwar Nernst¹⁾ nachgewiesen, dass bei seiner Anordnung der Einfluss der Messwiderstände auf die Capacitätsbestimmungen unmerkbar war. So wünschenswert ein gleiches Verhalten im vorliegenden Falle gewesen wäre, so zeigte sich doch, dass die Eigencapacität der Compensationswiderstände einen immerhin nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Resultate ausübte. Zunächst fragte es sich, ob bei einer Aenderung dieser Widerstände deren Capacität in gleicher Weise geändert würde, oder aber ob dieselbe bei verschiedenem Elektrodenabstande constant blieb. Glücklicherweise zeigten die folgenden Versuche, dass bei jeder Stellung der Elektroden das letztere der Fall war. Es wurden nämlich Widerstandsröhren gleicher geometrischer Beschaffenheit mit verschiedenen leitenden Flüssigkeiten gefüllt, sodass also bei einer Compensation für einen bestimmten Widerstand, je nachdem eine der erwähnten Röhren genommen wurde, der Elektrodenabstand variirte: das Tonminimum fiel in allen Fällen auf denselben Scalenteil des Condensators. Es blieb also nur noch die Grösse der Verschiebung zu bestimmen, die von den Compensationswiderständen herrührte. Zur Ermittlung dieser Grösse diente folgende Ueberlegung. Da sich gezeigt hatte, dass für jeden der Widerstände dieselbe Correctur anzubringen sei, einerlei, wo die Elektroden sich befanden (ausgenommen, wenn sie näher als 5 cm aneinander rückten), so konnte man eine nichtleitende Flüssigkeit einmal ohne Compensation auf ihre Capacität hin prüfen, ein anderes Mal mit einem entgegengesetzt geschalteten Widerstande von etwa $6 \cdot 10^6$ Ohm. Die Differenz in der Einstellung der Condensatorplatte gab dann die Grösse des constanten Fehlers an. Freilich war das Tonminimum im letzteren Falle nicht so scharf, immerhin aber bestimmt genug, um ohne merklichen Fehler einstellen zu können. Es ergab sich als Mittelwert aus

1) W. Nernst, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **14**. p. 646. 1894.

einer Versuchsreihe die Verschiebung von 2 mm; um diesen Betrag wurde also die Capacität des Prüfgefässes jedesmal gekürzt und musste somit der ganzen Verschiebung zugefügt werden.

Man könnte schliesslich noch den Einwand machen, dass durch galvanische Polarisirung die Resultate mehr oder minder stark beeinflusst würden. Bedenkt man allerdings, dass die Natur der ganzen Messvorrichtung einen verhältnismässig geringen Elektrodenabstand bedingte, so war es notwendig, zu untersuchen, ob nennenswerte Fehler in den Gang der Untersuchung durch jenen Umstand einträten. Um von vornherein den Fehler möglichst gering zu machen, war die Unterbrechungszahl des Inductoriums möglichst gross gewählt, was sich mit Hülfe der Saite gut bewerkstelligen liess. Da die Schwingungen ferner sehr unregelmässig waren, mussten sich Fehler während der Messung durch unbestimmte Tonminima kundgeben; zur Verwertung kamen nur solche Zahlen, die durch ein scharfes Minimum gewonnen wurden. Es zeigte sich auf Grund von Versuchen, dass die *DC* für eine bestimmte Flüssigkeit, berechnet aus Messungen mit verschiedenem Elektrodenabstand im Prüfgefäss, dieselbe Grösse behielt, dass also ein Einfluss der Polarisirung innerhalb der Fehlergrenzen liegen müsse.

Was die Genauigkeit der Einstellung der Ebonitplatte im Messcondensator anbetrifft, so sei folgendes mitgeteilt. In der oben gegebenen Tabelle sind kleinere Bruchteile vom Millimeter als 0,5 nicht angegeben. In der That war dies die Grenze, bis zu der ein Einstellen der Platte noch mit voller Sicherheit erfolgen konnte. Da zu jeder Messung ein zweimaliges Einstellen erforderlich war — für den rechten und linken Condensator — so betrug der mögliche Fehler bei einer Verschiebung von 100 mm 1 Proc., und bei einer Verschiebung von 25 mm im ungünstigsten Falle 4 Proc. Demnach sind die Messungen bei hohen Temperaturen (da hier für alle Substanzen die Capacität abnahm) weniger genau als bei den tiefen. Es ist aber zu bedenken, dass ein Einstellungsfehler bald in diesem, bald in jenem Sinne wirken wird; verfügt man daher über eine genügende Anzahl von Messungen und zeichnet die erhaltenen Werte graphisch auf, so wird sich daraus in jedem Falle eine mittlere Curve auftragen

lassen, die den wirklichen Werten nahezu entspricht, immer aber ein sicheres Bild von der Aenderung der betrachteten Grösse giebt. Auf diese Weise sind sämtliche Curven aufgetragen, die sich den entsprechenden Werten der Tabellen möglichst genau anschmiegen.

Bezüglich der Widerstandsmessungen sei folgendes bemerkt. Die Widerstandssäulen wurden vermittelt eines Rheostatenkastens calibriert, der an Stelle des sonst zu messenden unbekannten Widerstandes geschaltet wurde. Reichte jener nicht mehr aus, so wurden die höheren Widerstände vermittelt der vorher geachteten festgestellt; die erreichte Genauigkeit genügte dem verfolgten Zweck vollkommen. Bei der Messung selbst konnte für die kleineren Widerstände eine Einstellung bis auf $\frac{1}{4}$ mm mit Sicherheit erfolgen. Je höher der Widerstand im Prüfgefäss stieg, um so weniger machte natürlich für dieselbe Scala eine geringe Verschiebung aus, sodass hier der Fehler in der Einstellung bis zu 1 mm betragen konnte, ein Fehler, der für unseren Zweck nicht ins Gewicht fiel.

Die Natur der ganzen Anlage, das Arbeiten mit hochgespannten Wechselströmen bedingte natürlich sorgsame Isolation; dann musste untersucht werden, ob sich die Glaswandungen des Prüfgefässes an der Leitung beteiligten. Für vorliegende Messungen zeigte sich aber selbst bei Temperaturen bis zu 200° kein bestimmter Einfluss; ebensowenig war bis zu diesen Temperaturen eine Löslichkeit des Glases zu bemerken. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass alle Messungen eine Correction wegen des herausragenden Thermometerfadens verlangten.

Berechnung der Versuchsergebnisse.

Der unbekannte Widerstand W_x ergibt sich nach Fig. 1, wenn

$$W_1 = W_2$$

gesetzt wird

$$W_x = W'$$

(bez. W'' , W''' , W'''').

Ist es wünschenswert, etwa zur Ausführung einer Controle, dieselbe Messung mit anderen Widerständen zu machen, so

kann man dem Prüfgefäß einen Widerstand W_4 parallel hinzu schalten, ihm also eine gewisse Leitfähigkeit beifügen. Dann ist, wenn wir diese mit l_4 , die der Widerstände W_x und W_3 bez. mit l_x und l_3 bezeichnen

$$l_3 = l_x + l_4$$

oder

$$\frac{1}{W_3} = \frac{1}{W_x} + \frac{1}{W_4}.$$

Daraus ergibt sich der gesuchte Widerstand

$$W_x = \frac{W_3 \cdot W_4}{W_4 - W_3}.$$

Bestimmt man die Widerstandscapacität C des Prüfgefäßes, so berechnet sich daraus ohne weiteres das Leitvermögen K der Substanz aus der Gleichung

$$K = \frac{C}{W_x}.$$

Die Grösse C ergab sich aus derselben Gleichung

$$C = WK,$$

wobei $K = 0,001990$ bei 20° für eine gesättigte Gypslösung als Aichflüssigkeit gesetzt wurde, und W , der Widerstand der Gypslösung im betreffenden Gefäß, aus directer Beobachtung bekannt war.

Zur Feststellung der Dielektricitätsconstanten eines Stoffes wurde der betreffende Condensator nach dem Versuch ebenfalls mit einer Aichflüssigkeit beschickt, in den Messapparat eingeschaltet, und die Capacität unter Berücksichtigung der herrschenden Temperatur mit dem Messcondensator ermittelt bez. die Grösse der Verschiebung gemessen. Dann wurde der Condensator leer, d. h. mit Luft in gleicher Weise untersucht und auch hier die Verschiebung festgestellt. (Es zeigte sich, dass diese für alle Temperaturen constant blieb, jedenfalls waren Aenderungen nicht merkbar.) Bezeichnet nun D die Dielektricitätsconstante der Substanz, D_0 diejenige der Aichflüssigkeit, und seien V und v_0 bez. ihre Verschiebungen auf

dem Messcondensator, und endlich v die Verschiebung für Luft, so verhält sich, die DC für letztere = 1 gesetzt

$$\frac{D-1}{D_0-1} = \frac{V-v}{v_0-v},$$

woraus folgt

$$D = (D_0 - 1) \frac{V - v}{v_0 - v} + 1.$$

Für dieselbe Versuchsreihe ist nur V eine variable Grösse, der Factor $D_0 - 1/v_0 - v$ also constant; daher ist für diesen Fall

$$D = C(V - v) + 1.$$

Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf die Feststellung der Grössen V , v etc. mit ein paar Worten näher einzugehen. Bei ausgeschaltetem Gefäss wird sich die Platte des Messcondensators für das Tonminimum in einer bestimmten Nulllage befinden. Schaltet man dasselbe ein, etwa zum rechten Condensator, so muss dessen Capacität durch Herausziehen der Ebonitplatte entsprechend verkleinert werden. In demselben Maasse aber wird dadurch der linke Condensator vergrössert, infolge dessen wird nur die halbe Capacität des Prüfgefässes gemessen. Schaltet man nun das Gefäss durch Umliegen der Drähte zum linken Condensator, so muss hier die Ebonitplatte um einen entsprechenden Betrag wie vorher rechts, herausgezogen werden, wodurch ebenso wie dort die Capacität des rechten Condensators vergrössert, also wiederum die halbe Capacität des Prüfgefässes gemessen wird. Die ganze zu bestimmende Capacität wird also durch die beiden Endlagen der Condensatorplatte gegeben, vorausgesetzt, dass der Nullpunkt stets die Mitte der beiden Endlagen einnimmt. Dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall, vielmehr bewegt sich derselbe innerhalb einiger Millimeter, deren Betrag vor und nach der Messung festzustellen ist, um später die nötige Correction anbringen zu können.

Im nächsten Abschnitt sind die Zahlen in Tabellen zusammengestellt, so wie sie aus einer Anzahl Messungen gewonnen wurden.

I. Versuche mit schwefliger Säure (SO_2).

Zur Darstellung von SO_2 wurde sorgfältig gereinigtes Quecksilber mit chemisch reiner Schwefelsäure übergossen und

gelinde erwärmt. Das gebildete Gas wurde in destillirtem Wasser gewaschen, in Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid vollständig getrocknet und dann möglichst luftfrei eingefüllt. In den folgenden Tabellen bezeichnet M die Aenderung der Messwiderstände, gemessen in Millimetern Verschiebung, W die Widerstände in Ohm, V die Verschiebung der Ebonitplatte im Messcondensator, DC die Dielektricitätsconstante, und T die Temperatur.

Es ist ferner unter den Tabellen die mittlere Grösse der betreffenden Compensationswiderstände in Ohm pro 10 mm Verschiebung, sowie die Werte von D_0 , v_0 und von v zur Berechnung der DC angegeben.

Tabelle I.

SO₂.

M	W	V	$DC^1)$	T
W_1 48	100 000	111,5	14,8	14,5
67	127 000	104,0	13,8	32,0
97	170 000	91,5	11,6	51,0
145	239 000	77,5	9,7	72,5
225	354 000	69,0	8,53	90,5
460	690 000	58,0	7,02	113,0
W_2 36	1. 415 000	47,5	5,6	129,0
70	2. 230 000	41,5	4,76	139,5
108	3. 143 000	40,0	4,56	145,5
150	4. 151 000	37,5	4,22	149,0
225	5. 950 000	33,5	3,67	150,5
350	8. 950 000	32,5	3,53	152,5
		30,0	3,19	153,5
		22,0	2,10	154,2 K.T.
		22,0	2,10	155,0
	↓	22,0	2,10	156,5
	unmessbar gross	22,0	2,10	157,5

$W_1 = 14\,300$ Ohm pro 10 mm, $W_2 = 240\,000$ Ohm pro 10 mm,

$D_0 = 4,22$ f. Aether bei 20° , $v_0 = 37,5$, $v = 14,0$.

1) Es fanden die DC für SO₂: F. Linde, Wied. Ann. 56. p. 95. 1895, $DC = 14,8$ bei 23° ; H. Schlund, The Journ. of Ph. Chemistry 5. p. 515. 1901, $DC = 12,35$ bei 22° .

Die Thermometerwerte bedürfen einer Correction wegen des herausragenden Fadens. Dieselbe berechnet sich (nach Kohlrausch) aus der Formel

$$\text{Corr.} = 0,000\,156 \cdot a(t - t_0),$$

worin 0,000 156 den Unterschied des Volumenausdehnungs-coefficienten von Quecksilber und Glas, a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens, t_0 die mittlere Temperatur desselben und t die abgelesene Temperatur bedeuten. Die Correctionswerte werden der letzteren zugezählt. So ergab sich z. B., wenn t_0 im Mittel zu 30° beobachtet wurde, die kritische Temperatur der reinen schwefligen Säure:

$$\begin{aligned} \text{K. T.} &= 154,2 + 0,000\,156 \cdot 138,2 \cdot 124,2 \\ &= 156,8.^1) \end{aligned}$$

Die Tab. I giebt die Aenderung der DC innerhalb eines verhältnismässig grossen Temperaturintervalles, und es drängt sich die Frage auf, wie denn diese Aenderungen mit der Mosotti-Clausius'schen Formel übereinstimmen. Wie eingangs erwähnt, ist durch frühere Versuche deren Unzulänglichkeit bereits nachgewiesen. Immerhin aber hielt ich es für eine interessante Aufgabe, für den vorliegenden Fall die Untersuchung anzustellen, zumal da über die Dichteänderung für SO_2 genaue Daten vorliegen.²⁾

Nachfolgende Tabelle zeigt die Abweichungen von der Mosotti-Clausius'schen Constanten (vgl. auch Fig. 7) für die verschiedenen Temperaturen; sie enthält ferner die DC nach obiger Formel berechnet und endlich den Factor, mit dem die berechnete DC jedesmal multiplicirt werden müsste, um für die gegebene Temperatur den durch den Versuch ermittelten Wert zu erhalten. Die angegebenen Werte sind, den runden Temperaturen entsprechend, durch graphische Interpolation erhalten worden.

1) Nach den Tabellen von Landolt u. Börnstein im Mittel = 156,6.

2) L. Cailletet u. E. Mathias, *Compt. rend.* **104**, p. 1563. 1887.

Tabelle II.

SO₂.

$\frac{(D-1)l}{(D+2)d}$	$\frac{2cd+1}{1-cd}$	$\frac{DC \text{ beob.}}{DC \text{ ber.}}$	T
0,592	13,1	1,0	30
0,598	11,87	1,04	40
0,603	10,87	1,08	50
0,609	9,81	1,11	60
0,615	8,94	1,14	70
0,619	8,18	1,15	80
0,623	7,44	1,16	90
0,629	6,77	1,18	100
0,632	6,04	1,19	110
0,634	5,57	1,16	120
0,637	4,91	1,16	130
0,653	4,22	1,18	140
0,677	3,42	1,24	150

Tab. I zeigt, dass für SO₂ bei steigender Temperatur die Leitfähigkeit abnimmt, das gleiche gilt dort für die Aenderung der DC . In beiden Fällen zeigt sich dicht vor der kritischen Temperatur eine charakteristische Wendung, wie dies für die DC auch aus Fig. 5 zu ersehen ist. Man ersieht für den Widerstand zunächst eine schwach beschleunigte, dann in der Nähe des kritischen Punktes eine starke Zunahme desselben, der für den gasförmigen Zustand unmessbar gross wird. Aehnlich liegt die Sache für die DC , deren Aenderung sich zunächst als lineare Function zu erkennen giebt, dann aber auch bei Annäherung an die absolute Siedetemperatur erheblich abfällt und danach constant verläuft.

Eine nähere Besprechung des bisher Angegebenen wird zweckmässig erst dann erfolgen, wenn sämtliche Versuchsergebnisse — auch mit anderen Stoffen — gegeben sind.

Zunächst wurde versucht, entsprechend den Hagenbach'schen Untersuchungen, Lösungen in SO₂ nun auch auf ihre DC hin zu prüfen. Allein die erhaltenen Lösungen besaßen gegenüber dem reinen Lösungsmittel eine so erhebliche Leit-

fähigkeit, dass eine Messung der DC in dem üblichen Condensator nicht correct erfolgen konnte. Immerhin blieb es

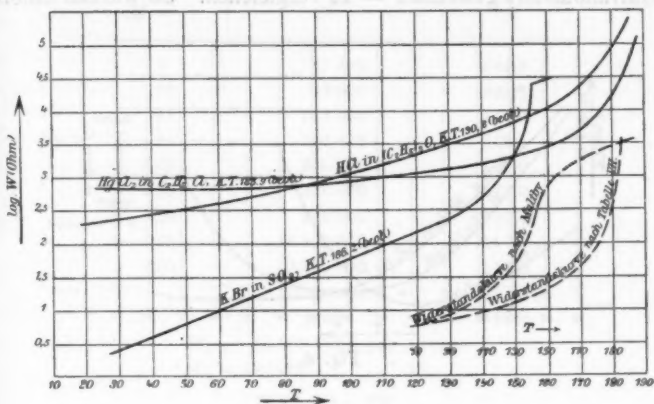


Fig. 4.

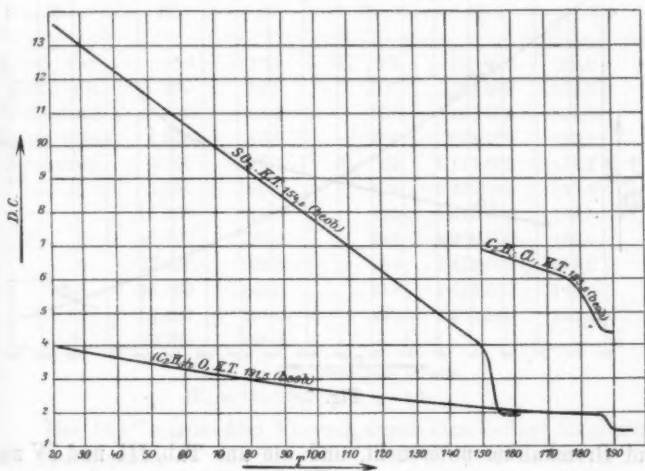


Fig. 5.

interessant zu untersuchen, wie die Widerstandsänderungen für Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes sich ge-

stalten würden, um die auf diesem Wege erhaltenen Resultate mit denen der Hagenbach'schen Arbeit — vermittelt des Galvanometers gewonnen — zu vergleichen. So wurden Chlor-

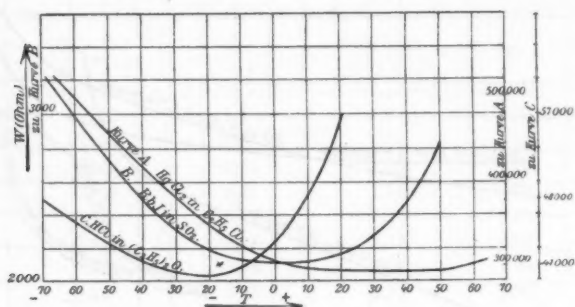


Fig. 6.

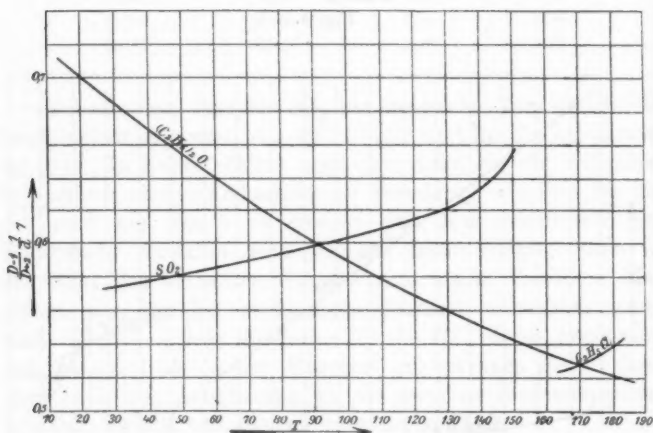


Fig. 7.

und Bromkalium untersucht, und wie aus Tab. III und IV zu ersehen ist, zeigen die Resultate völlige Uebereinstimmung mit denen der Hagenbach'schen Messungen.

Tabelle III.

KCl in SO_2 , 0,21 Proc. nach Gewicht.

M	W	T
6	35 000	134,8
39	82 200	141,7
61	113 600	144,0
84	149 400	146,5
123	205 200	148,0
199	316 000	149,0
W_2 20	940 000	150,0
230	4 800 000	151,5
400	8 800 000	153,0
	unmessbar	155,2 K. T.
	gross	160,0

 $W_1 = 14\,800 \text{ Ohm pro } 10 \text{ mm.}$
 $W_2 = 240\,000 \text{ „ „ } 10 \text{ „}$

Tabelle IV.

KBr in SO_2 , 0,48 Proc. nach Gewicht.

M	W	T	M	W	T
Durch Ver-	260	14,0	W_1 73	120 000	150,0
gleich mit	330	32,0	107	173 000	152,0
Widerstand.	919	51,6	188	298 000	154,0
Kasten direct	2 300	70,0	336	528 000	155,3
bestimmt.	5 100	89,5	W_2 82	1 117 000	156,2 K. T.
	9 050	106,0	105	1 370 000	157,0
	11 000	111,0	145	1 810 000	158,0
W_1 2	16 700	123,0	185	2 206 000	160,0
9	26 200	132,0	205	2 470 000	161,0
25	48 300	140,0	218	2 613 000	162,0
32	58 400	144,0	246	2 951 000	164,0
54	90 700	148,2			

 $W_1 = 15\,500 \text{ Ohm pro } 10 \text{ mm.}$
 $W_2 = 110\,000 \text{ „ „ } 10 \text{ „}$

Bei 164° wurde dem Versuch durch eine heftige Explosion ein Ziel gesetzt.

Die bisher gegebenen Zahlen weisen kein Maximum der Leitfähigkeit auf. Ist ein solches vorhanden, so kann es nur bei tieferen Temperaturen liegen. Es zeigte sich in der That, dass bei genügender Erniedrigung der Temperatur für einige

Lösungen ein Leitfähigkeitsmaximum vorhanden war.¹⁾ Das reine Lösungsmittel lieferte keine glatte Messung; so zeigten sich z. B. für SO_2 unter dem Nullpunkt Unregelmässigkeiten in der Beobachtung, die wahrscheinlich von äusserst geringen Verunreinigungen herrührten. Die Tabelle V giebt die Werte einer Lösung von Rubidiumjodid bei niedrigen Temperaturen.

Tabelle V.
RbJ in SO_2 , 1,2 Proc. nach Gewicht.

<i>W</i>	<i>T</i>	<i>W</i>	<i>T</i>
8230	-70	2130	- 7,0
3100	-67	2130	0,0
3010	-62	2130	+ 10,0
2720	-50	2150	+ 20,0
2280	-30	2210	+ 25,0
2210	-25	2280	+ 30,0
2150	-20	2380	+ 35,0
2130	-13	2470	+ 39,0

Der Widerstand wurde direct mit Rheostatenkasten und Messdraht ermittelt.

Widerstandscapacität: $C = 0,64$.

Obige Zahlen geben ein Bild von der gewaltigen Aenderung der Leitfähigkeit durch die geringsten Spuren gelöster Substanz. So ist der Widerstand der RbJ-Lösung bei 0° und einer Concentration von nur 1,2 pro mille etwa 30 mal geringer als der des reinen SO_2 , dessen Widerstand im selben Gefäss etwa 63800 Ohm bei 0° betrug.

II. Versuche mit Aether (C_2H_5)₂O.

Eine Lösung von Chlorwasserstoff in Aether ist vor einiger Zeit von M. Maltby²⁾ auf ihre Leitfähigkeit hin bei steigender Temperatur untersucht worden. Dort zeigte der Widerstand in der Nähe der kritischen Temperatur keine erhebliche Aenderung gegen niedrige Temperaturen, ein Verhalten, das von den Versuchen von Hagenbach und den

1) Bei der Correctur bin ich in der Lage, die jüngst erschienene Arbeit von P. Walden u. M. Centnerszwer (Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 541. 1902) anzugeben, worin für Lösungen in SO_2 ebenfalls ein Max. bei tiefen Temperaturen festgestellt wurde.

2) M. E. Maltby, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 154. 1895.

meinigen erheblich abwich. Eine Controle schien somit angebracht und es zeigte sich in der That, dass auch hier beim Uebergang in den gasförmigen Zustand eine starke Aenderung der Leitfähigkeit ebenso unverkennbar ist, als bei SO_2 und ihren Lösungen.

Zu den Versuchen wurde reiner Aether mit Natrium entwässert, dann durch gelindes Erwärmen in das Prüfgefäss überdestillirt und dieses dann in der üblichen Weise zugeschmolzen. Für die Lösung wurde sorgfältig gereinigtes Chlorwasserstoffgas längere Zeit durch Aether geleitet und dann mittelst eines feinen Trichters in das Gefäss eingefüllt. Für reinen Aether, dessen Widerstand unendlich gross ist, wurde nur die Dielektricitätsconstante, für die Lösung der Widerstand gemessen. Die Werte sind in Tab. VI und VII zusammengestellt.

Tabelle VI.
Aether $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$.

V	D C	T
70,5	4,28	15
65,0	3,90	38
59,5	3,55	50
55,5	3,32	70,5
52,0	3,11	81,5
48,5	2,89	98,5
45,0	2,68	111,5
41,5	2,48	131,5
39,8	2,37	142,5
38,7	2,31	152,2
35,2	2,10	165,0
33,7	2,01	175,5
32,1	1,91	185,5
30,4	1,81	188,0
28,8	1,71	189,0
26,7	1,58	191,0
26,2	1,55	191,2 K. T.
25,7	1,52	192,0
25,7	1,52	195,0

$D_0 = 2,25$ bei 17° für Benzol.

$v = 17,0$.

$\epsilon_0 = 37,5$.

Tabelle VII.
Aether + HCl : 3,9 Proc. nach Gew.

M	W	T
W_1 1,5	16 000	22,0
4,5	19 800	41,5
8,5	25 500	55,0
17,5	27 600	75,8
28,0	52 600	89,7
47,0	80 150	107,0
70,0	115 500	119,0
103,5	177 400	131,0
155,0	258 000	141,0
247,0	400 600	151,0
460,0	781 000	166,2
W_2 124,0	1 084 000	171,5
199,0	1 859 000	175,5
240,0	3 399 000	180,0
530,0	5 800 000	184,5
	unmessbar	189,0
	gross	190,8 K. T.
		196,0

$W_1 = 15\,000$ Ohm pro 10 mm

$W_2 = 110\,000$ „ „ 10 „

Widerstandscapacität $C = 0,980$.

Die Aenderungen verlaufen ganz analog denen der schwefligen Säure: die Salzsäurelösung bildet durchaus keine Ausnahme. Die Widerstandcurve (Fig. 4) verläuft vielmehr regelmässig bis in die Nähe des kritischen Punktes; dann aber steigt sie erheblich an und verläuft schliesslich ins Unendliche. Zeichnet man dagegen die Curve der Maltby'schen Versuche auf (Fig. 4 punktirt), so ist auffällig, dass die Leitfähigkeit bis etwa 150° erheblich abnimmt, dann aber unter einem bedeutend geringeren Winkel gegen die Abscissenaxe verläuft und selbst im kritischen Punkte keine Unregelmässigkeit aufweist. Der Knick in der Curve rührt wohl davon her, dass die Natur der Anordnung des Prüfgefässes ein gleichmässiges Erwärmen erschwerte, während der regelmässige Verlauf bei der absoluten Siedetemperatur zu der Annahme nötigt, dass der kritische Zustand nicht erreicht wurde.

Für die Salzsäurelösung wurde bei den tiefen Temperaturen ein Maximum der Leitfähigkeit ermittelt; die Werte sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle VIII.

Aether + HCl, 3,9 Proc. nach Gewicht

<i>M</i>	<i>W</i>	<i>T</i>	<i>M</i>	<i>W</i>	<i>T</i>
W_1 20	47 800	-69,0	W_1 15,5	40 500	-11,0
18	44 600	-54,0	18,0	44 600	+ 2,0
17,5	43 700	-52,0	20,0	47 800	+ 8,0
16,5	42 100	-47,0	22,0	53 100	+14,0
15,0	39 700	-20,0	25,0	56 000	+20,0

$W_1 = 16\,300$ Ohm pro mm. Widerstandscapacität $C = 0,64$.

Die Zahlen für die DC des Aethers, Tab. VI, bieten auch hier ein Mittel, die Mosotti-Clausius'sche Formel zu prüfen, falls auch die Dichteänderung bis zum kritischen Punkt gegeben ist. Es scheinen aber darüber keine Daten vorhanden zu sein, jedenfalls ist es mir nicht gelungen, entsprechendes in der Literatur zu finden. Um nun durch diesen Umstand in meinen Untersuchungen keine Lücke eintreten zu lassen, entschloss ich mich, die Dichteänderung für Aether, sowie

für das später zu besprechende Monochloräthan bis zur absoluten Siedetemperatur, selbst zu bestimmen. Da diese Arbeiten nicht in directer Beziehung zum Thema stehen, so möge die angewandte Messmethode nur im Princip erläutert werden.

Zur Untersuchung diente der von Cailletet construirte Apparat. Dieser besteht im wesentlichen aus einer hydraulischen Pumpe, vermittelt der in einem damit verbundenen Cylinder von etwa 20 cm Länge, 3 cm innerem Durchmesser ein Druck bis zu 300 Atmosphären erzeugt werden kann. In diesen Cylinder kann vermittelt einer Verschraubung eine Capillare eingefügt werden, so zwar, dass sie mit ihrem unteren offenen Ende in Quecksilber eintaucht, mit dem der Cylinder bis etwa zur Hälfte gefüllt ist. Das herausragende Ende der Capillare, etwa 20 cm lang ist mit einem ca. 4 cm weiten Glasmantel umgeben, der zur Aufnahme der Heizflüssigkeit (Olivenöl) dient, das mit einem Rührer fortwährend bewegt wird. Wird die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, so steigt das Quecksilber im Innern der Capillare bis zu einer, zur feinen Spitze ausgezogenen Oeffnung hinauf. Vermindert man dann den Druck und lässt gleichzeitig die Capillaröffnung in eine Flüssigkeit tauchen, so wird diese in jene hinein gesaugt. Ist die gewünschte Menge eingetreten, so wird die Capillare schnell zugeschmolzen. Wie man erkennt, gestattet die Einrichtung den Druck so zu reguliren, dass bei Ausschluss von Luft die Flüssigkeit den ganzen Raum im Innern des Gefässes ausfüllt. In dem Moment, wo der Meniscus oben anstösst, muss die Messung erfolgen. Die Höhendifferenzen wurden mit einem Kathetometer gemessen, dessen Scala eine Ablesung bis zu 0,01 mm gestattete.

Nach beendigtem Versuch wurde die Capillare calibrirt und das Volumen unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases in bekannter Weise mit Quecksilber ermittelt. Folgende Tabellen IX und X enthalten die berechneten Werte, welche den Temperaturen entsprechend durch graphische Interpolation gefunden wurden (dabei ist der Fehler wegen des herausragenden Fadens berücksichtigt). Die Nebentabellen a) geben die abgelesenen Höhenunterschiede in Millimeter, sowie die zugehörigen Temperaturen.

Tabelle IX.

Dichteänderung des Aethers
[(C₂H₅)₂O] bez. auf Wasser
von 4°.

Dichte	Temp.
0,720	15
0,712	30
0,699	40
0,673	60
0,646	80
0,621	100
0,589	120
0,551	140
0,530	150
0,506	160
0,479	170
0,445	180
0,397	190
0,246 ¹⁾	194,4 ¹⁾

Tabelle IXa.

Einst.	Temp.
79,48	10,0
79,57	29,5
79,67	41,8
79,768	56,0
79,901	71,2
79,96	78,0
80,144	97,5
80,260	108,5
80,360	116,0
80,420	121,0
80,600	133,0
80,930	144,0
81,064	156,0
81,240	159,0
81,280	163,5
81,684	171,5
81,75	177,5
82,064	180,0
82,560	185,0

Tabelle X.

Dichteänderung für Monochlor-
äthan (C₂H₅Cl) bez. auf Wasser
von 4°.

Dichte	Temp.
0,904	15
0,885	30
0,870	40
0,842	60
0,813	80
0,779	100
0,742	120
0,697	140
0,669	150
0,636	160
0,598	170
0,529	180
0,466	185

Tabelle Xa.

Einst.	Temp.
79,52	21,5
79,54	23,5
79,62	38,5
79,69	49,6
79,74	57,4
79,880	68,0
79,944	84,0
80,02	92,0
80,14	103,2
80,26	114,0
80,34	124,7
80,43	126,0
80,58	135,0
80,688	143,0
81,21	162,0
81,52	167,0
81,84	174,0
81,98	175,2
82,75	180,0 ²⁾

1) Dieser Wert entstammt den Tabellen von Landolt und Börnstein, wobei 194,4° die kritische Temperatur ist.

2) Ohne Correction; diese betrug für 180°: 3,9°.

In beiden Fällen befand sich die innere Spitze der Capillare auf der Höhe 74,0 cm.

Die Volumina von 10 zu 10 mm sind der graphischen Aufzeichnung gemäss folgende:

Volumen, gemessen in ccm	Höhe in mm von der Spitze der Capillare aus gerechnet
0,1422	4,0
0,2010	5,0
0,2611	6,0
0,3216	7,0
0,3798	8,0
0,4400	9,0

Berechnet man nun wie früher für SO_2 so auch für Aether die Werte der Mosotti-Clausius'schen Formel, so erhält man eine analoge Tabelle

Tabelle XI.

$\frac{(D-1)}{(D+2)} \frac{1}{d}$	$\frac{2cD+1}{1-cD}$	$\frac{DC \text{ beob.}}{DC \text{ ber.}}$	T
0,725	4,28	1,0	15
0,697	4,13	0,942	33
0,669	3,96	0,896	50
0,652	3,75	0,879	70
0,620	3,54	0,846	90
0,600	3,34	0,808	110
0,584	3,11	0,803	130
0,570	2,87	0,784	150
0,548	2,58	0,804	170
0,535	2,20	0,860	190

III. Versuche mit Monochloräthan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$).

Als letzter Versuchsstoff diente Monochloräthan (Aethylchlorid). Die DC konnte des verhältnismässig geringen Widerstandes wegen erst bei den höheren Temperaturen bestimmt werden. Ausser der reinen Substanz wurde noch eine Lösung von Quecksilberchlorid (HgCl_2) untersucht, die auch bei tiefen Temperaturen ein Leitfähigkeitsmaximum aufwies. Die Resultate finden sich in Tabellen XII—XVI.

Tabelle XII.

Monochloräthan (käufliches Präparat).

M	W	DC	$\frac{D-1}{D+2} \frac{1}{d}$	T
W_1 5,0	23 500	—	—	20
5,0	23 500	—	—	50
5,0	23 500	—	—	80
5,5	24 200	—	—	90
5,8	24 700	—	—	96
6,5	25 850	—	—	105,8
7,5	27 500	—	—	113,7
10,0	31 550	—	—	125,0
12,0	34 800	—	—	133,2
15,5	40 500	—	—	141,2
21,5	50 300	—	—	150,4
30,4	64 800	—	—	157,5
44,0	90 060	—	—	165,5
59,0	112 100	6,29	1,08	170,0
80,0	141 400	6,17	1,11	175,0
120,0	213 100	6,06	—	179,0
140,0	246 000	5,60	1,17	180,0
185,0	317 500	5,24	—	182,0
220,0	381 000	5,13	1,19	183,0
280,0	472 300	—	—	183,7
500,0	600 000	4,63	1,24	185,5 K. T.
W_2 130,0	1 430 000	4,68	—	186,1

$W_1 = 16\ 300$ Ohm pro 10 mm; $W_2 = 110\ 000$ Ohm pro 10 mm;
 $D_0 = 4,22$, für Aether bei 20°; $\epsilon_0 = 20,0$, für Aether bei 20°; $\nu = 6,0$.

Tabelle XIII.

HgCl₂ in Aethylchlorid: 0,37 Proc. nach Gewicht.

M	W	T	M	W	T
W 15	59 500	15	29,0	91 500	121,5
15	59 500	30	34,0	102 550	131,3
15	59 500	45	40,0	115 750	140,6
15,5	60 700	53,5	44,0	124 500	145,5
16,0	61 800	62,0	51,0	139 900	152,0
17,0	64 200	72,0	70,0	181 570	162,5
18,0	66 550	82,3	122,0	296 000	174,8
19,0	68 900	91,6	184,5	432 400	180
21,5	74 600	102,3	450,0	1 017 000	185
25,0	80 250	111,2			185,9 K.T.

$W = 22\ 000$ Ohm pro 10 mm, Widerstandscapazität: 0,398.

Tabelle XIV.

HgCl₂ in Aethylchlorid: 0,74 Proc.

<i>M</i>	<i>W</i>	<i>T</i>	<i>M</i>	<i>W</i>	<i>T</i>
227	527 150	- 67	125	302 750	0,0
195	456 750	- 48	123	298 350	+ 4,0
178	408 350	- 37	122	296 000	+ 10,0
150	357 750	- 23	122	296 000	+ 25,0
141	337 950	- 18	122	296 000	+ 50,0
134	322 550	- 12	124	300 500	+ 58,0
128	309 850	- 6			

W = 22 000 Ohm pro 10 mm, Widerstandscapacität: 0,64.

In den Tabellen und den zugehörigen Curven für Widerstände und Dielektricitätsconstanten ist eine Correction wegen des aus den Bädern herausragenden Thermometerfadens nicht gemacht, weil der Verlauf der Abhängigkeit von der Temperatur dadurch nicht geändert wird. Bei Prüfung der Mosotti-Clausius'schen Formel ist jedoch die entsprechende Correction angebracht worden.

Die Curven für die Lösungen über 0° sind unter Berücksichtigung der gleichen Anzahl Molecüle aufgetragen (indem durch die Dichte dividirt wurde), um den Verlauf unabhängig von der Dichteänderung zu machen. Für die Widerstände wurden die Logarithmen genommen, damit sich die graphische Darstellung innerhalb der gebotenen Grenzen ausführen liesse.

Schlussbemerkungen.

Was zunächst die Leitfähigkeit der hier untersuchten Substanzen anbelangt, so ergibt sich für sie ausnahmslos unmittelbar vor der absoluten Siedetemperatur ein starkes Abnehmen. Man findet also das gleiche Verhalten, wie es in der Hagenbach'schen Arbeit zum Ausdruck kommt. Dort ist bereits darauf hingewiesen, dass dies für wässrige Lösungen der Theorie von Arrhenius¹⁾ widerspricht, wonach sich

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik Chem. 4. p. 96. 1889.

die Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen aus der Gleichung

$$l_t = A e^{-bt}(1 + at)$$

berechnen lässt. Danach tritt ein Maximum auf für

$$(1 + at)b = a.$$

Das so berechnete Maximum liegt für fast alle wässerigen Lösungen ausserordentlich hoch, und zwar, wie aus den Zahlen von Arrhenius¹⁾ hervorgeht für einige Elektrolyte weit oberhalb der kritischen Temperatur. Wenn es daher möglich wäre, die mitgetheilten Versuche auf Lösungen in Wasser auszuweiten, so dürfte für diese Fälle der Uebergang in den gasförmigen Zustand sich nicht in der charakteristischen Weise zeigen, wie bei den drei von mir behandelten Lösungsmitteln.

Betrachtet man die Curven für die *DC* Fig. 5, so sieht man auch hier dicht vor dem Uebergang in den kritischen Zustand eine charakteristische Aenderung; während jedoch sowohl für die Leitfähigkeit wie für die Dielektricitätsconstante diese Aenderung fast sprunghaft erfolgt, so ist doch von einer Discontinuität keineswegs die Rede, es lässt sich vielmehr, wie aus den Curven ersichtlich, der Verlauf der Abhängigkeit in beiden Fällen bis über den kritischen Punkt hinaus verfolgen.

Wenn so Leitfähigkeit und *DC* von Substanzen bei Annäherung an den gasförmigen Zustand einem gemeinsamen Gesetz zu folgen scheinen, so gewinnt auch von diesem Gesichtspunkt aus die Annahme Wahrscheinlichkeit, dass eine gewisse Beziehung zwischen beiden bestehe, obwohl man allerdings bis jetzt zu allgemein gültigen Regeln nicht gekommen ist.

Nach der Darlegung von Nernst²⁾ ist das Dissociationsgleichgewicht in einem Elektrolyten bedingt durch das Aufheben zweier Kräfte, von denen die eine sich in einer elektrostatischen Anziehung der Ionen äussert, die andere auf eine Trennung derselben hinwirkt. Vergrösserung der *DC* schwächt nur die elektrostatischen Kräfte, wodurch ein Zunehmen des Dissociationsgrades verursacht wird. Die daraus von Nernst gefolgerte Beziehung: „Je grösser die *DC* eines Mediums ist,

1) Vgl. die Zahlen von S. Arrhenius p. 115 genannter Arbeit.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 13. p. 533. 1894.

um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Trennung gelöste Stoffe“, hat sich nicht für alle Elektrolyte bewährt. Allerdings sprechen eine Reihe von Thatsachen für die Richtigkeit dieser Anschauung; es herrschen jedoch so viel Ausnahmen¹⁾, dass eine allgemeine Gültigkeit zunächst nicht besteht. Betrachtet man nur die hier untersuchte schweflige Säure, so findet man eine verhältnismässig kleine DC , dagegen weisen die Lösungen eine relativ sehr hohe Leitfähigkeit auf.

Was die Mosotti-Clausius'sche Constante anbelangt, so ersieht man aus Tab. II, XI und XII, sowie den zugehörigen Curven, Fig. 7, dass dieselbe nicht streng als solche besteht, sich vielmehr als Function der Temperatur zu erkennen giebt.

Die mitgetheilten Arbeiten wurden im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Der Director desselben, Hr. Prof. Dr. Kayser ist mir dabei stets in der wohlwollendsten Weise entgegengekommen; ihm sowohl, wie auch Hrn. Privatdocenten Dr. Hagenbach, der mir mit seinem erfahrenen Rat in schwieriger Lage hülfbereit zur Seite stand, bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Bonn, im Januar 1902.

1) Vgl. H. Schlund, *The Journal of Phys. Chemistry* 5. p. 503. 1901.

(Eingegangen 1. April 1902.)

**3. Elektrolytische Zellen mit gasförmigem
Lösungsmittel;
von August Hagenbach.**

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass Lösungen von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd (SO_2) Elektrolyte sind, auch wenn dieselben über die kritische Temperatur erhitzt werden, d. h. dass die schweflige Säure bei hohen Temperaturen unter Druck ein Gas ist mit dissociirender Eigenschaft. Es stellte sich heraus, dass mit steigender Temperatur der Widerstand der flüssigen Lösungen zunahm und zwar nach der kritischen Temperatur hin sehr erheblich, um oberhalb mit steigender Temperatur nur noch mässig sich zu vergrößern.

Dass die Leitung eine elektrolytische ist, konnte nachgewiesen werden durch Polarisation. Auch im Dampf (gesättigt) über der Flüssigkeit sowie im überhitzten Dampf konnte sowohl Leitfähigkeit wie auch Polarisation gemessen werden.

In einer Abhandlung²⁾ wurden dann die ausführlichen quantitativen Messungen über die Widerstandsänderungen von verschiedenen Salzlösungen bis über die kritische Temperatur mitgeteilt. Die Messungen wurden mit hohen Potentialen und mässig empfindlichem Galvanometer ausgeführt.

Im Anschluss daran sind von Hrn. Eversheim³⁾ Messungen von Widerstand und Dielektricitätsconstanten in schwefliger Säure, Monochloräthan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) und Aether ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) gemacht worden und dabei sind nach der Brückenmethode mit Flüssigkeitswiderständen meine Resultate vollständig bestätigt worden.

1) A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. 1. p. 481. 1900.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 276. 1901.

3) P. Eversheim, Inaugural-Dissertation, Bonn a. Rh. und Ann. d. Phys. 8. p. 539. 1902.

Inzwischen war eine Arbeit von den Herren Walden und Centnerszwer¹⁾ über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel erschienen, in der auch die Leitfähigkeit von Lösungen bis zum kritischen Punkt verfolgt wurde. Die Verfasser kamen zu dem Ergebnis, dass *das Leitvermögen bei der kritischen Temperatur verschwindet* und sie sprechen sich dahin aus, dass *die elektrolytische Leitfähigkeit und die dieselbe hervorrufende Dissociation an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft sei*.

Es ist mir unschwer zu erklären, weshalb dies abweichende Resultat gefunden wurde. Die Widerstände nehmen nämlich vor dem absoluten Siedepunkt stark zu und erreichen leicht Werte bis 10^6 Ohm. Die gewöhnliche Brückenmethode gestattet aber nicht solche Widerstände telephonisch zu bestimmen, weil das Tonminimum des Widerstandes durch zu grosse Capacität und Selbstinduction der Vergleichswiderstände gestört und nicht mehr zu erkennen ist.

Es schien mir nun vor allem passend, noch einen weiteren Beweis für die elektrolytische Leitfähigkeit in Gaslösungen zu erbringen.

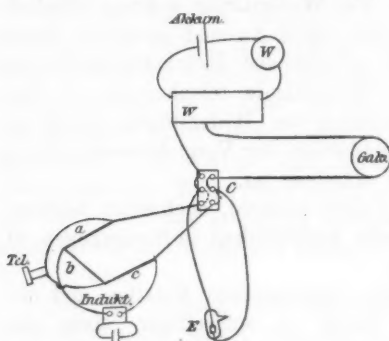
Ich construirte mit zwei verschiedenen Metallen und der Lösung eines beliebigen Salzes in schwefliger Säure ein Element, erhitze dasselbe und bestimmte die elektromotorische Kraft. Wenn auch noch oberhalb der kritischen Temperatur das Element einen Strom zu liefern im stande ist, also eine elektromotorische Kraft besitzt, so ist es über jeden Zweifel erhaben, dass die Lösung ein Elektrolyt ist.

Da es nicht darauf ankam, ein constantes Element zu bauen, so war es gleichgültig, welches Salz und aus welchem Material die Elektroden gewählt wurden. Ich benutzte ein möglichst stark lösliches Salz, welches zugleich eine gute Leitfähigkeit aufwies. Ein Gefäß mit zwei cylindrischen Platinelektroden ineinander in einem Abstände von ca. 1 mm, wie es in der Arbeit von Eversheim (l. c.) beschrieben ist, wurde dazu benutzt und zwar wurde die eine Elektrode galvanisch verkupfert. Das Gefäßchen wurde in der früher beschriebenen Weise gefüllt mit absolut trockenem chemisch reinem SO_2 ;

1) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 514. 1902.

vorher war dasselbe leer und mit einigen Milligrammen Rubidiumjodid gewogen. Im passenden Moment wurde das Element zugeschmolzen. Der Inhalt war luftfrei, eine weitere Wägung ergab die Concentration.

Da es wünschenswert war, zugleich Widerstand und elektromotorische Kraft zu bestimmen, so musste nun das Element entweder in eine Brückencombination oder in eine Compensationseinrichtung geschaltet werden können. Die Schaltung war, wie das Schema (Figur) zeigt, folgende. Das Element E



konnte entweder mittels des Commutators C als vierter Widerstand in die Brücke geschaltet werden, in der zwei gleiche Flüssigkeitswiderstände a und b und ein variabler c sich befanden (c und E parallel lagen noch variable Capacitäten), oder E konnte in den Zweigwiderstand der Compensationsein-

richtung gelegt werden. Der Ballastwiderstand W betrug 10000 Ohm. Der Abzweigwiderstand w war 10000 Ohm, mit Intervallen von 0,1 einschaltbar. Das Galvanometer ein Deprez-d'Arsonval-Instrument von Siemens & Halske, hatte eine Empfindlichkeit von $1,23 \cdot 10^{-10}$ Amp./Sct. und einen Gesamtwiderstand von 10000 Ohm. Als Compensationselement diente ein kleiner Accumulator, dessen elektromotorische Kraft mittels eines Siemens'schen Präcisionsvoltmeters zu 2,03 Volt bestimmt wurde. Um Polarisationen zu vermeiden, war noch ein Contact eingeschaltet, sodass immer nur kurze Zeit der Stromkreis des zu messenden Elementes geschlossen war; ausserdem war es auch möglich das Element als elektromotorische Kraft zu benutzen und durch den Galvanometerausgang nach dem Ohm'schen Gesetz die elektromotorische Kraft zu berechnen.

Das Gefäss wurde zuerst geprüft im Luftbad, ob es den Druck aushielt, alsdann wurde es in der Schüttelvorrichtung

von Eversheim in ein Oelbad eingesetzt, sodass in jedem Moment das Element geschüttelt und die Temperatur im Oelbad ausgeglichen werden konnte. Ein Thermometer, das in etwa drei Meter Entfernung mit einem Fernrohr abgelesen wurde, zeigte die herrschende Temperatur des Oelbades an. Während der Erwärmung wurde abwechselnd von Hrn. Eversheim die Temperatur und Widerstand, von mir die elektromotorische Kraft bestimmt.

Ich lasse hier die Daten getrennt folgen. Die Temperaturen sind nicht reducirt, in Folge dessen alle etwas zu niedrig.

Erwärmung.

Widerstand in Ohm	Temperatur in C. ^o	
9 500	135	
13 150	140	
23 950	145	
34 450	149	
79 750	152,5	
109 750	154	
486 500	156,5	K. T.
526 100	157	"
585 700	157,5	"
		} Krit. Zustand

Abkühlung.

156 250	153
14 950	126

Die Widerstandscapacität C des Gefäßes wurde nachher bestimmt mit Gypslösung

$$C = 0,1025.$$

Die Concentration war

$$\frac{3,1 \text{ mg}}{0,3626 \text{ g SO}_2} = 0,855 \text{ Proc.}$$

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft ergab folgende Werte. Die Bezeichnung g hinter den Werten bedeutet unmittelbar vorher umgeschüttelt. Platin war aussen positiv gegen Kupfer.

E.M.K. in Volt	Temp. in C. ^o	E.M.K. in Volt	Temp. in C. ^o		
0,0667	26	0,145 <i>g</i>	144		
0,0689 <i>g</i>	27	0,147	148		
0,0797	33	0,132	150,5		
0,0850 <i>g</i>	33	0,132 <i>g</i>	152,5		
0,0900	46	0,130	154		
0,0930	46	0,130 <i>g</i>	155		
0,100	62	0,125 <i>g</i>	156 K. T.		
0,107 <i>g</i>	66	0,117 <i>g</i>	157	} Krit. Zustand	
0,110	72	0,115 <i>g</i>	157		
0,116 <i>g</i>	74	0,118 <i>g</i>	157		
0,121	90	0,111 <i>g</i>	155		
0,128 <i>g</i>	91	0,111 <i>g</i>	155		
0,116	101,5	0,111 { Elektroden oben im Dampf }	154		
0,123 <i>g</i>	104				
0,121	109,5	0,112 <i>g</i> { Elektrod. wieder in Lösung }	153		
0,141	117				
0,153 <i>g</i>	119,4	0,102	152,5		
0,162	128	0,0950	148		
0,163 <i>g</i>	132	0,0800 <i>g</i>	143		
0,164	137	0,0670	129		
0,161	138,5	0,0650	127		
0,154	143,5				

Hierauf wurde das Gefäß sich selbst überlassen und am andern Morgen (15 Stunden später) wieder die elektromotorische Kraft gemessen und beinahe gleich Null gefunden:

— 0,0033 V. 17°.

Das Minuszeichen bedeutet, dass jetzt das Element in der umgekehrten Richtung einen geringen Strom zu liefern im stande war.

Der Moment, wo der kritische Zustand erreicht war, konnte sehr genau festgestellt werden durch die gleichzeitig ausgeführte Widerstandsmessung, indem ein Umschütteln des Gefäßes das Tonminimum unverändert lässt, während unterhalb desselben ein Unterschied ist, ob die Elektroden im Dampf oder in der Flüssigkeit sind.

Die Lösung befand sich circa eine halbe Stunde im kritischen Zustand und man konnte beliebig oft die Compensationsmessung ausführen. Man hat in diesem Fall ein stromgebendes Element, Metall-Gaslösung-Metall, was durch dies

Experiment gezeigt werden sollte. Der Uebergang in den kritischen Zustand änderte an der elektromotorischen Kraft des Elementes nichts. Ausserdem gelang es auch unterhalb der kritischen Temperatur, bei 154° , die elektromotorische Kraft im gesättigten Dampf zu compensiren; sie erwies sich nicht merklich verschieden von der in der Lösung. Wurde das Element mit den Elektroden im Dampf durch das Galvanometer direct geschlossen, so erhielt man einen Ausschlag von 60 Sct., d. h. einen Strom von circa $70 \cdot 10^{-10}$ Amp., woraus sich der Widerstand im gesättigten Dampf, circa 1° unter der kritischen Temperatur, zu 10^{-8} Ohm berechnet.

Wie zu erwarten war, trat bei Gegenwart von Kupfer eine Zersetzung des Rubidiumjodids ein. Die anfängliche Lösung des Rubidiumjodids war rot gefärbt. Das Absorptionsspectrum ist schon früher bestimmt.¹⁾ Es wurde schon damals darauf aufmerksam gemacht, dass voraussichtlich immer etwas Zersetzung der Jodide eintritt und somit freies Jod in der Lösung vorhanden ist. Die Kupferelektrode wurde von dem Jod angegriffen und der dünne galvanische Ueberzug nach und nach aufgezehrt. Dadurch erklärt sich auch ohne weiteres die nachherige Abnahme der elektromotorischen Kraft auf Null. Die Lösung war auch am folgenden Morgen nicht mehr rot, sondern nur schwach gelb gefärbt und der Widerstand etwas erhöht. Der unlösliche Ueberzug von Jodkupfer gab keine messbare elektromotorische Kraft; man hatte jetzt nur noch zwei Platinelektroden. Davon überzeugte ich mich auch nachher, indem ich in das Gefäss eine wässrige Salzlösung einfüllte und als elektromotorische Kraft 0,0025 fand, eine Grösse, wie es bei Platinelektroden mit Leichtigkeit vorkommt. Nach Reinigen des Gefässes und der Elektroden mit Salzsäure betrug die elektromotorische Kraft sogar 0,013. Auf die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur will ich keinen Wert legen, weil das Element in Folge der Jodirung der Kupferelektrode dadurch Aenderungen aufwies; ich betone nur, dass die elektromotorische Kraft von rund 0,1 Volt ebensogut im Gaselement wie im Flüssigkeitselement messbar ist.

1) A. Hagenbach, l. c.

Damit ist gezeigt, dass man ein Element construiren kann aus zwei Metallen und einer Gaslösung, die sich oberhalb der kritischen Temperatur befindet, ebenso wie aus zwei Metallen und einem Dampf, in dem ein Salz gelöst ist. Die Salze müssen also in beiden Fällen teilweise dissociirt sein und die Dissociationsfähigkeit ist nicht nur an den flüssigen Zustand gebunden, sie ist im Gaszustand nur herabgesetzt.

Hrn. Eversheim, der mir bei dieser Untersuchung behülflich war, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.

Bonn, Physikalisches Institut, 29. März 1902.

(Eingegangen 1. April 1902.)

4. *Ueber die Herleitbarkeit einiger Strahlungsgesetze aus einem W. Wien'schen Satze;
von Emil Kohl.*

In der folgenden Arbeit soll nachgewiesen werden, dass sich das Stefan'sche Strahlungsgesetz und das Boltzmann'sche Gesetz für den Strahlungsdruck in einfacher Weise aus jenen Entwicklungen ergeben, welche Wien¹⁾ zur Ableitung des nach ihm benannten Verschiebungsgesetzes verwendet hat. Da der Gang der Betrachtungen hier in manchen Beziehungen von jenem Wien's abweicht, ohne das Wesen derselben zu berühren, seien diese Entwicklungen im Zusammenhange kurz wiedergegeben; aus formellen Gründen ist hierbei nicht die Wellenlänge, sondern die Schwingungszahl p der Einzelstrahlungen eingeführt.

Man denke sich einen Cylinder von der Axenlänge $a-x$ gegeben, dessen Mantelfläche und eine Grundfläche, deren Flächeninhalt gleich 1 sei, als vollkommen spiegelnd vorausgesetzt werde, während die zweite aus einem beliebigen Körper von der Temperatur ϑ bestehe; dieselbe soll jedoch nur in den cylindrischen Hohlraum Wärme strahlen, nach aussen aber durch Anbringung einer für die Wärme undurchlässigen schützenden Hülle keine Energie abgeben. Die Dicke der strahlenden Fläche sei so gering, dass ihr eigener Wärmeinhalt gegen die im Cylinder enthaltene Energiemenge verschwindend klein ist. Nimmt man das Wärmeleitungsvermögen der schützenden Hülle als unendlich klein und den Cylinderraum hinlänglich gross, so lässt sich diese Forderung wenigstens in erster Annäherung verwirklichen; es wird übrigens gezeigt werden, dass man sich von dieser beschränkenden Voraussetzung im Hinblick darauf, dass es sich nur um die im Hohlraume befindliche Strahlungsenergie handelt, frei machen

1) W. Wien, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, I. Halbband, p. 55. 1893. — Vgl. auch M. Thiesen, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 63. 1899. — J. Larmor, Nature 63. p. 216. 1900—1901.

kann. Von der Strahlungsenergie soll vorausgesetzt werden, dass sie die Temperatur ϑ der strahlenden Fläche besitzt, da sonst kein Wärmegleichgewicht bestehen könnte; diese Festlegung gilt jedoch nur für die Gesamtstrahlung, nicht aber auch für die den einzelnen Schwingungszahlen zugehörigen Teilstrahlungen. Ferner sei eine Annahme eingeführt, welche, wie sich zeigen wird, die Abhängigkeit der Energiedichte von der Temperatur mit beeinflusst; es werde nämlich vorausgesetzt, dass man die Gesamtstrahlung in drei aufeinander senkrechte Componenten von gleicher Grösse zerlegen kann, wovon die eine in die Richtung der Cylinderaxe fällt. Bezeichnet man die Energiemenge der in dieser Richtung sich bewegenden Teilstrahlung mit e_i , ferner das Emissionsvermögen der Fläche mit ε_i , ihr Absorptionsvermögen mit α_i , so sagt der Kirchhoff'sche Satz, dass das Verhältnis ε_i/α_i für jedes p und jedes ϑ durch eine und dieselbe Function $\varepsilon_{p,\vartheta}$ dargestellt wird. Von der auf die Fläche fallenden Energie wird also bei einmaligem Durchlaufen der Axe der Teil $\alpha_i e$ absorbiert und der Teil $(1 - \alpha_i)e$ zurückgeworfen; die Summe giebt ganz unabhängig von ε_i und α_i wieder e_i , sodass man den Vorgang so auffassen kann, als würde die strahlende Fläche jeden auf sie fallenden Strahl gänzlich aufnehmen, jedoch an seiner Stelle sofort einen anderen von gleicher Schwingungszahl und Intensität ausenden. Es muss schliesslich eine weitere Annahme bezüglich der Grösse der Gesamtstrahlung E und der Energie der Einzelstrahlungen $e_{p,\vartheta}$ gemacht werden; sie besteht darin, dass sich die im Cylinderraume befindliche Energiemenge E durch das Product aus der Strahlungsdichte $\Psi(\vartheta)$ in den Rauminhalt $a-x$ des Cylinders darstellen lässt, ferner, dass sie aus der Summe der Energien der Einzelstrahlungen $e_{p,\vartheta}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann, welche wieder durch den Rauminhalt mal der Energiedichte $\psi(p, \vartheta)$ der betreffenden Strahlungsgattung gegeben sind. Hierdurch ist vorausgesetzt, dass die Strahlungsdichte und daher auch die Energie bloss von der Temperatur der Fläche, nicht aber von deren körperlicher Beschaffenheit abhängt, ein Satz, auf den später zurückgekommen werden wird. Dann ist e_i gemäss der obigen Betrachtung bei gleichem Rauminhalte und gleicher Temperatur für jeden Stoff der Fläche eine und dieselbe Grösse, welche

jenem Werte gleich ist, der herrscht, wenn sie aus einem schwarzen Körper besteht. Diesen Satz hat Wien¹⁾ in der Form ausgesprochen, dass die Strahlung in einem von beliebigen, jedoch auf gleicher Temperatur erhaltenen Körpern gebildeten Raume stets jene des schwarzen Körpers ist.

Unter diesen Annahmen bestehen die Gleichungen:

$$(1) \quad e_{p,\vartheta} = (a - x) \psi(p, \vartheta) dp,$$

$$(2) \quad \Psi(\vartheta) = \int_0^\infty \psi(p, \vartheta) dp,$$

$$(3) \quad E = \int_0^\infty (a - x) \psi(p, \vartheta) dp.$$

Man verschiebe nun die strahlende Fläche mit der gegen die Lichtgeschwindigkeit c kleinen Geschwindigkeit v um die Länge dx , sodass sich der Strahlungszustand im Cylinder stets nahezu im Wärmegleichgewichte befindet. Es hat sich hierbei die Temperatur der Strahlung des Hohlraumes um $d\vartheta$, ihre Energie um dE vermehrt. Diese Aenderung erhält man, indem man die Differenz $e_{p,\vartheta+d\vartheta} - e_{p,\vartheta}$ in (3) einführt, woraus also folgt:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} dE &= \int_0^\infty \{ [a - x] \psi(p, \vartheta) \}_{\vartheta+d\vartheta} - [a - x] \psi(p, \vartheta) \}_{\vartheta} dp \\ &= \frac{d}{d\vartheta} [(a - x) \Psi(\vartheta)] d\vartheta. \end{aligned} \right.$$

Wien hat nun gezeigt, dass man die Aenderung der Teilenergien $e_{p,\vartheta}$ auch unmittelbar durch Anwendung des Doppler'schen Principes berechnen kann; durch Einsetzen dieser geänderten Werte von $e_{p,\vartheta}$ in das Integral (3) gelingt es, eine zweite Gleichung für dE abzuleiten, welche die Verschiebung dx enthält und die Temperatur ϑ ungeändert lässt.

Um die Aenderung von $e_{p,\vartheta}$ zu berechnen, betrachte man einen Strahl, welcher auf die bewegte Fläche in senkrechter Richtung auffällt. Nach dem Doppler'schen Principe wird wegen der Bewegung derselben seine Schwingungszahl geändert, wobei man zu berücksichtigen hat, dass ein Teil absorbiert, jedoch durch die Strahlung der Fläche dem Raume sofort wieder ersetzt wird, während ein anderer Teil

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 133. 1894.

eine Zurückwerfung erleidet. Um die Untersuchungen nicht zu unterbrechen, soll vorausgesetzt werden, dass die Aenderung infolge des Doppler'schen Principes für beide Anteile die gleiche ist, sodass man also auch in dieser Beziehung die Fläche als vollkommen schwarz voraussetzen kann. Inwieweit diese Annahme nötig ist, um nicht auf Widersprüche zu stossen, wird später auseinander gesetzt werden. Lässt man sie zu und berücksichtigt, dass v/c eine sehr kleine Zahl ist, so wird die Schwingungszahl p des absorbierten Anteiles im Augenblicke des Auffallens nach dem Doppler'schen Principe in $p(1 + v/c)$ verwandelt, dieser Teil aber sofort absorbiert; an seiner Stelle sendet die strahlende Fläche einen anderen von gleicher Schwingungszahl und Intensität aus, wobei jetzt $p(1 + v/c)$ wegen der Bewegung der Fläche in $p(1 + v/c)^2$ übergeht. Die Schwingungszahl des zurückgeworfenen Anteiles wird gemäss obiger Annahme beim Auffallen ebenfalls in $p(1 + v/c)$, nach erfolgter Zurückwerfung in $p(1 + v/c)^2$ verwandelt; der Erfolg ist also der, dass sich bei einmaligem Auffallen der in der Richtung der Cylinderaxe strömenden Strahlungsenergie auf die Fläche jede Schwingungszahl p in $p(1 + v/c)^2$ ändert. Verfolgt man die Aenderung, welche die zu Beginn der Bewegung von der strahlenden Fläche ausgesendete Wellenströmung hinsichtlich ihrer Schwingungszahlen erfährt, so ergibt sich, dass nach Ablauf der Zeit $dt = dx/v$, während welcher sich der geschilderte Vorgang $n = dx/2(a - x) c/v$ mal wiederholt hat, jede Schwingungszahl p eines gegebenen Strahles den neuen Wert

$$(5) \quad p' = p \left(1 + \frac{v}{c}\right)^{2n} = p e^{\frac{dx}{a-x}} = p \left(1 + \frac{dx}{a-x}\right)$$

angenommen, sich also um den für alle p gleichen Factor $(1 + dx/a - x)$ vergrößert hat. Was die Veränderung der Strahlungsenergie betrifft, so ist gemäss der obigen Voraussetzung nur jenes Drittel zu betrachten, dessen Strömung in der Richtung der Cylinderaxe stattfindet. Die Wien'schen Entwicklungen beruhen nun auf dem Satze, dass der jeder Schwingungszahl entsprechende Energiebetrag bei der Verschiebung ganz auf die verschobene Schwingungszahl übertragen wird. Man kann demnach die zu p gehörige Energie $e_p, \phi + d\phi$ nach der Verschiebung dadurch finden, dass man zwei Drittel

(8)

von $e_{p,\vartheta}$ ungeändert lässt und ein Drittel der zu $p(1 - dx/a - x)$ gehörigen Energie hinzufügt. Man erhält so

$$(6) \left\{ \begin{aligned} e_{p,\vartheta + d\vartheta} &= \frac{2}{3} e_{p,\vartheta} + \frac{1}{3} e_{p(1 - \frac{dx}{a-x}),\vartheta} = \frac{2}{3} (a-x) \psi(p, \vartheta) dp \\ &+ \frac{1}{3} (a-x) \psi\left(p \left[1 - \frac{dx}{a-x}\right], \vartheta\right) dp, \end{aligned} \right.$$

oder

$$(6') [(a-x) \psi(p, \vartheta)]_{p, \vartheta + d\vartheta} dp = (a-x) \psi\left(p \left[1 - \frac{dx}{3(a-x)}\right], \vartheta\right) dp.$$

Man ersieht hieraus, dass die Energieänderung so vor sich geht, als ob sich jede Schwingungszahl p nach der Verschiebung um den Betrag δp vergrößert hätte, wobei

$$(7) \quad \delta p = \frac{dx}{3(a-x)} p$$

ist.

Aus den Formeln (5) und (6) folgt, dass der Verschiebungsvorgang einen vollkommen umkehrbaren Process darstellt.

Die vorhergehenden Betrachtungen finden sich ausführlich in der erwähnten Abhandlung Wien's durchgeführt, weshalb sie hier nur soweit entwickelt wurden, als es der Zusammenhang erforderte.

Für die Energie der Gesamtstrahlung nach der Verschiebung erhält man demnach die Gleichung:

$$(8) \left\{ \begin{aligned} E + \frac{dE}{d\vartheta} d\vartheta &= \int_0^\infty (a-x) \psi\left(p \left[1 - \frac{dx}{3(a-x)}\right], \vartheta\right) dp \\ &= \frac{1}{1 - \frac{dx}{3(a-x)}} \int_0^\infty (a-x) \psi\left(p \left[1 - \frac{dx}{3(a-x)}\right], \vartheta\right) dp \left[1 - \frac{dx}{3(a-x)}\right] \\ &= E + \frac{dx}{3(a-x)} \int_0^\infty (a-x) \psi(p, \vartheta) dp. \end{aligned} \right.$$

Hieraus ergeben sich unter Berücksichtigung von (1), (2) und (3) ohne Schwierigkeiten die folgenden Beziehungen:

$$(9) \quad \frac{dE}{d\vartheta} d\vartheta = \frac{dx}{3(a-x)} E,$$

$$(9') \quad \frac{dE}{d\vartheta} d\vartheta = dx \frac{\Psi(\vartheta)}{3},$$

$$(9'') \quad \frac{d}{d\vartheta} [(a-x) \Psi(\vartheta)] d\vartheta = \frac{dx}{3(a-x)} [(a-x) \Psi(\vartheta)].$$

Wie man aus (9') ersieht, hat sich die Energie der Gesamtstrahlung um den Betrag $dx (\Psi(\vartheta)/3)$ vergrößert. Dieser Zuwachs setzt eine Arbeitsleistung während der Verschiebung voraus. Diese Arbeitsleistung rührt offenbar davon her, dass infolge unbekannter Vorgänge, welche im Wesen des die Strahlung fortleitenden Mittels liegen, innere Gegenkräfte gegen die Verschiebung geweckt wurden, die als Strahlungsdruck aufgefasst werden können. Wie Gleichung (9') zeigt, ist dieser Strahlungsdruck gleich einem Drittel der herrschenden Energiedichte der Gesamtstrahlung.

Somit ist das Gesetz von Bartoli-Boltzmann für die Grösse des Strahlungsdruckes eine Folgerung aus der Wien'schen Art der Anwendung des Doppler'schen Principes auf die Strahlungsvorgänge bei der Verschiebung.

Es soll nunmehr der Temperaturbegriff ähnlich wie bei Larmor mittels einer aus dem zweiten Hauptsatze geschöpften Folgerung mathematisch festgelegt werden, auf welche bereits Wien in der zweitgenannten Arbeit hingewiesen hat.

Man betrachte einen Teil eines umkehrbaren Kreisprocesses, bei welchem eine Wärmemenge Q von der Temperatur ϑ' auf ϑ herabsinkt. Dann folgt aus dem zweiten Hauptsatze, dass hierbei der Teil $Q(\vartheta/\vartheta')$ als Wärme von der Temperatur ϑ vorhanden bleibt, während der Rest $Q(\vartheta' - \vartheta/\vartheta')$ sich in Arbeit verwandelt. Wenn man umgekehrt eine Arbeitsmenge A in Wärme von der Temperatur ϑ' verwandelt, so kann hierbei gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge Q von der Temperatur ϑ auf ϑ' gehoben werden; Q ist dann bei umkehrbaren Processen nach obigem durch die Gleichung

$$(A + Q) \frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta'} = A$$

gegeben, woraus sich zwischen A , Q , ϑ und ϑ' die Beziehung

$$(10) \quad A = Q \frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta}$$

ergibt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass A und Q in denselben Maasseinheiten, also in mechanischem oder in calorischem Maasse gemessen sind. Dieser Satz lässt sich auf die hier auftretenden Verhältnisse anwenden, wenn man berücksichtigt, dass bei der Verschiebung um dx eine Arbeitsmenge dE in Wärmeenergie verwandelt und gleichzeitig eine vorhandene

Wärmeenergie E von der Temperatur ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$ gehoben wurde, wobei der Vorgang selbst umkehrbar ist. Wenn man also in (10) für A gemäss (9) zuerst

$$\frac{dE}{d\vartheta} d\vartheta$$

und dann nach (9'')

$$\frac{dx}{3(a-x)} (a-x) \Psi(\vartheta),$$

ferner für Q die Grösse E und endlich für $\vartheta' - \vartheta$ die Temperaturerhöhung $d\vartheta$ setzt, so erhält man folgende Gleichungen:

$$(11) \quad \frac{d}{d\vartheta} [(a-x) \Psi(\vartheta)] d\vartheta = [(a-x) \Psi(\vartheta)] \frac{d\vartheta}{\vartheta},$$

$$(12) \quad \frac{dx}{3(a-x)} [(a-x) \Psi(\vartheta)] = [(a-x) \Psi(\vartheta)] \frac{d\vartheta}{\vartheta}.$$

Aus (12) folgt zunächst

$$(13) \quad (a-x) = a \frac{\vartheta_0^3}{\vartheta^3},$$

ferner aus (11)

$$(14) \quad (a-x) \Psi(\vartheta) = \frac{a}{\vartheta_0} \Psi(\vartheta_0) \vartheta,$$

oder wegen (13)

$$(15) \quad \Psi(\vartheta) = \Psi(\vartheta_0) \frac{\vartheta^4}{\vartheta_0^4} = C \vartheta^4.$$

Diese Gleichung stellt das von Boltzmann und W. Wien sowie jüngst von Larmor theoretisch begründete Stefan'sche Gesetz der Energiedichte bei der schwarzen Strahlung dar.

Schliesslich sei noch auf eine Gleichung hingewiesen, welche durch Einführung von E an Stelle von $(a-x) \Psi(\vartheta)$ in (11) gewonnen werden kann und

$$(16) \quad E = \frac{E_0}{\vartheta_0} \vartheta$$

lautet. Man könnte in Analogie zu den körperlichen Maassen die Grösse E_0/ϑ_0 , in gewissem Sinne als die spezifische Wärme des Hohlraumes bezeichnen, während die Energiedichte als das Maass innerer Spannkraft aufzufassen wäre, welche einer Verkleinerung des von der Strahlung eingenommenen Raumes entgegenwirken.

Die vorhergehenden Entwicklungen beruhten auf der Annahme, dass sich die Strahlung des Hohlraumes während des ganzen Verschiebungsvorganges nahezu im Zustande des vollkommenen Gleichgewichtes befindet, also nur solche Energie aufnimmt oder abgibt, welche infolge der inneren Spannkraft

in Strahlungsenergie umgesetzt wird oder als Arbeit derselben zum Vorschein kommt; das Kennzeichen dieser Energieänderungen besteht nach dem Angeführten darin, dass diese Umsetzungen umkehrbar sind. Diese Voraussetzung gilt nicht mehr, wenn ein Teil der Strahlungsenergie zur Erwärmung der strahlenden Fläche verwendet wird, da dieser Vorgang nicht mehr umkehrbar wäre. Dies muss aber immer eintreten, da der Hohlraum mit ihr in Berührung steht. Aus diesem Grunde wurde angenommen, dass der Wärmeinhalt der strahlenden Fläche sehr klein gegen jenen des Hohlraumes ist. Man kann nun den Energieverlust des Hohlraumes dadurch vermeiden, dass man der strahlenden Fläche während der Verschiebung gerade so viel Wärme von der entsprechenden Temperatur von aussen zuführt, als nötig ist, um in jedem Augenblicke Temperaturgleichgewicht zwischen ihr und dem Hohlraume herzustellen. Dann wird die oben zu Grunde gelegte Voraussetzung immer gültig bleiben, da die auf die Fläche fallende Energiemenge dem Hohlraume wieder vollkommen durch die Strahlung derselben ersetzt wird. Nur darf man jetzt diese zugeführte Wärme nicht in den umkehrbaren Kreisprocess mit einbeziehen; dies ist aber auch gar nicht nötig, da es sich bei den ganzen Betrachtungen nur um die Energieverhältnisse der im Hohlraume enthaltenen Strahlung handelt, ohne dass irgend eine Beziehung zu dem Wärmeinhalt der bewegten Fläche in die Untersuchungen eingeführt wurde.

Aus (6') ergibt sich nach Unterdrückung von dp eine Gleichung für die Energie der den Werten p , ϑ zugehörigen Teilstrahlung in der Gestalt:

$$(17) \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} [(a-x)\psi(p, \vartheta)] d\vartheta = - \frac{dx}{3(a-x)} \frac{\partial}{\partial p} [(a-x)\psi(p, \vartheta)] p,$$

wenn man berücksichtigt, dass innerhalb derselben Intensitätscurve $a-x$ von p unabhängig ist; hierbei bezieht sich die Temperatur ϑ nur auf die Gesamtstrahlung und hat auch zunächst nur für sie die früher angenommene Bedeutung, sie ist also in dieser Gleichung als ein Parameter aufzufassen, welcher in der Intensitätscurve auftritt. Diese Gleichung kann unter Beachtung von (13) auch in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$(17') \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} [(a-x)\psi(p, \vartheta)] = - \frac{\partial}{\partial p} [(a-x)\psi(p, \vartheta)] \frac{p}{\vartheta};$$

sie besitzt als Lösung jede Function von der Form

$$(a - x) \psi(p, \vartheta) = \Phi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right),$$

wobei

$$\Phi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)$$

an die Bedingung gebunden ist, für den Argumentswert $p/\vartheta = \infty$ zu verschwinden und für keinen endlichen Betrag desselben Null oder unendlich zu werden; b stellt hierbei eine Constante dar. Da nach (13) $a - x = C/\vartheta^3$ ist, muss $\psi(p, \vartheta)$ aus diesem Grunde die Gestalt

$$C p^3 \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)$$

besitzen, sodass sich für die Energiedichte der Einzelstrahlung die Gleichung

$$(18) \quad \psi(p, \vartheta) dp = C p^3 \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right) dp$$

ergiebt, wobei C eine zweite Constante bedeutet. Setzt man $p = \frac{1}{\lambda}$, so erhält man, abgesehen von dem Vorzeichen, den bekannten allgemeinsten Ausdruck für die Energiedichte der einzelnen Teilstrahlungen, welcher dem Stefan'schen Strahlungsgesetze genügt.

Wie man sieht, geben die bisherigen Untersuchungen keinen Aufschluss über die Function

$$\Phi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right) \text{ bez. } \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right).$$

Der Grund ist naheliegend und beruht auf folgendem Umstande. Der Kirchhoff'sche Satz sagt, dass bei jedem Körper das Verhältnis zwischen der Emissionsfunction ϵ_i und der Absorptionsfunction α_i stets durch eine und dieselbe Function $\epsilon_{p, \vartheta}$ der Wellenlängen und der Temperatur gegeben ist. Diese Untersuchungen waren nun von jeder Aussage über die Form der Emissionsfunction vollkommen frei und würden für jede Gestalt derselben gelten. Es ist klar, dass sich infolge dessen auch aus diesen Betrachtungen kein weiteres Ergebnis als eine partielle Differentialgleichung ableiten lässt, welche auf sonst willkürliche Functionen führt, die nur einer bestimmten, offenbar durch die besondere Form der Strahlung bedingten Beschränkung unterliegen.

Aus Gleichung (18) lässt sich das Verschiebungsgesetz von Wien ableiten, welches die Beziehung zwischen der Schwingungszahl p_m des Intensitätsmaximums und der herrschenden Temperatur ϑ angiebt. Um das Maximum von $\psi(p, \vartheta)$ zu berechnen, hat man $\partial \psi(p, \vartheta) / \partial p = 0$ zu setzen und hieraus p zu berechnen; führt man die Differentiation aus, so erhält man

$$3 C p^2 \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right) + C p^3 \frac{b}{\vartheta} \frac{\partial \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)}{\partial\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)} = 0,$$

oder

$$\varphi(u) + \frac{u}{3} \frac{\partial \varphi(u)}{\partial u} = 0,$$

wobei der Einfachheit wegen

$$b \frac{p}{\vartheta} = u$$

gesetzt wurde. Diese Gleichung liefert stets den zu dem Intensitätsmaximum gehörigen Wert von p_m in der Form

$$b \frac{p_m}{\vartheta} = u_m;$$

man ersieht hieraus, dass sich für jede Temperatur ϑ ein zugehöriges p_m ergeben wird, welches der Beziehung

$$(19) \quad \frac{p_m}{\vartheta} = \frac{u_m}{b} = \text{const.}$$

genügt. Die Function $\varphi(u)$ unterliegt hier der weiteren Beschränkung, dass der Argumentswert u aus der eben entwickelten Gleichung eindeutig bestimmbar ist.

Die bisherigen Untersuchungen beruhten wesentlich auf der Boltzmann'schen Annahme, dass sich die Gesamtstrahlung in drei senkrecht zu einander verlaufende Strömungskomponenten zerlegen lässt, welche gleiche Grösse besitzen; sie hat ihr Analogon in einem zur Ableitung der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle verwendeten Gedanken, wonach die Bewegung der in einem Parallelepiped enthaltenen Moleküle so aufgefasst werden kann, als bewege sich je ein Drittel derselben in je einer Axenrichtung dieses Raumes. Wäre nun eine bestimmte Strahlungsrichtung vor der anderen bevorzugt (ein Fall, der immerhin bei gewissen Strahlungsformen, sowie bei Annahme eines doppelbrechenden Mittels möglich

wäre), so würden sich andere Gesetze sowohl für den Strahlungsdruck, als auch für die Abhängigkeit der Energiedichte der Gesamtstrahlung von der Temperatur ergeben.

Es soll nun untersucht werden, welche Folgerungen sich ergeben würden, wenn die Aenderung der Schwingungszahlen durch die Verschiebung eine andere als die früher vorausgesetzte ist. Es werde z. B.

$$(5'') \quad p' = p \left(1 + m \frac{v}{c}\right)^{2n} = p e^{m \frac{dx}{a-x}} = p \left(1 + m \frac{dx}{a-x}\right)$$

gesetzt, wo m eine Constante bedeutet. Dann ergibt sich durch Betrachtungen, welche mit den vorhergehenden vollkommen gleichartig sind, dass Gleichung (6') die Form

$$(6'') \quad \begin{cases} [(a-x) \psi(p, \vartheta)]_{p, \vartheta + d\vartheta} dp \\ = (a-x) \psi \left(p \left[1 - m \frac{dx}{3(a-x)} \right], \vartheta \right) dp \end{cases}$$

annimmt. Durch Einführung in das Integral für die Gesamtenergie erhält man statt (8) den Ausdruck

$$(8'') \quad \begin{cases} E + \frac{dE}{d\vartheta} d\vartheta = E + m \frac{dx}{3(a-x)} \int_0^\infty (a-x) \psi(p, \vartheta) dp \\ = E + dx \cdot m \frac{\Psi(\vartheta)}{3}, \end{cases}$$

ein Ergebnis, welches sagt, dass jetzt der Strahlungsdruck das $m/3$ fache der Energiedichte der Gesamtstrahlung beträgt. Ferner würde man erhalten

$$(13'') \quad (a-x) = a \frac{\vartheta_0^{3/m}}{\vartheta^{3/m}},$$

weiter

$$(16'') \quad E = \frac{E_0}{\vartheta_0} \vartheta,$$

und daher

$$(15'') \quad \Psi(\vartheta) = \Psi(\vartheta_0) \frac{\vartheta_0^{3/m+1}}{\vartheta_0^{3/m+1}} = C \vartheta^{3/m+1}.$$

Diese Gleichungen sollen benutzt werden, um die Möglichkeit einer Verschiedenheit von m zu untersuchen. Man denke sich die eine Grundfläche des Cylinders aus einem vollkommen absorbirenden, die andere aus einem spiegelnden Körper bestehend und die Aenderungen von p gemäss den

obigen Beziehungen durch m und n festgelegt. Man verschiebe zuerst die absorbirende Fläche von den Anfangswerten a und ϑ_0 bis zu den Endwerten $a-x$ und ϑ und bestimme die Verschiebungsarbeit

$$\begin{aligned} \int_a^{a-x} dx \frac{m}{3} \psi(\vartheta) &= \int_a^{a-x} \frac{m dx}{3(a-x)} (a-x) \psi(\vartheta) \\ &= \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{E_0}{\vartheta_0} d\vartheta = \frac{E_0}{\vartheta_0} (\vartheta - \vartheta_0), \end{aligned}$$

sowie die Energiedichte $\Psi'(\vartheta) = C' \vartheta^{3/m+1}$. In einem zweiten vollkommen gleichen Cylinder verschiebe man die spiegelnde Fläche von denselben Anfangswerten auf die Endwerte $a-x'$ und ϑ , wobei jetzt $a-x'$ eine andere Grösse als bei dem ersten Cylinder besitzen wird, ϑ jedoch denselben Wert haben soll. Für die Energieänderung erhält man wieder $E_0/\vartheta_0 (\vartheta - \vartheta_0)$, für die Energiedichte aber $\Psi''(\vartheta) = C' \vartheta^{3/n+1}$. Man hätte also in diesem Falle in zwei aus denselben Stoffen bestehenden Cylindern zwei Strahlungsenergien, welche die gleiche Grösse $(E_0/\vartheta_0) \vartheta$ und dieselbe Temperatur ϑ besässen, jedoch einen verschiedenen Rauminhalt einnehmen. Da der Rauminhalt $a-x = E/\Psi(\vartheta)$ ist, so ergäbe sich, dass die Energiedichte $\Psi(\vartheta)$ nicht mehr eindeutig durch die Temperatur bestimmt wäre, sondern dass man den Weg wissen müsste, auf welchem die betreffende Temperaturerhöhung der Strahlung erzielt wurde. Noch verwickelter würde sich die Sache gestalten, wenn man statt der spiegelnden Wand eine aus einem beliebigen Körper gebildete Fläche annähme. Dann müsste man den absorbirten und den zurückgeworfenen Anteil mit den ihnen zukommenden Constanten m und n getrennt betrachten. Die Untersuchungen böten wohl keine besonderen Schwierigkeiten, es würde sich aber daraus ergeben, dass man entweder, falls die Energiedichte eindeutig durch die Temperatur bestimmt sein soll, $m = n$ zu setzen hat, oder aber überhaupt nicht von einer bestimmten Energiedichte bei einer gegebenen Temperatur sprechen könnte, da sie nicht nur von dem Stoffe der beiden Flächen, sondern auch von der Art und Weise abhängig wäre,

wie man die Temperaturerhöhung von ϑ_0 auf ϑ bewerkstelligt hat. Die Unbestimmtheit dieses Begriffes würde nicht so sehr darin bestehen, dass er bei verschiedenen Strahlungsbedingungen durch verschiedene Functionen der Temperatur dargestellt sein könnte, als vielmehr darin, dass seine Form in allen jenen Fällen unbestimmt wäre, wo man die Temperaturerhöhung nicht durch Verschiebung, sondern beispielsweise durch unmittelbare Erwärmung hervorgebracht hätte. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurde bereits früher vorausgesetzt, dass die Constante $m=n=1$ ist, so wie sie sich aus der Betrachtung des bei einem schwarzen Körper auftretenden Vorganges ergibt, und dass man demnach bei der Beeinflussung der Strahlung durch die Verschiebung keinen Unterschied zwischen absorbirten und zurückgeworfenen Strahlen zu machen hat, insofern es sich um einen geschlossenen Raum handelt.

Die vorhergehenden Entwicklungen bezogen sich auf eine in einem geschlossenen Raume befindliche Strahlung, bez. nach dem Wien'schen Satze auf die Strahlung des schwarzen Körpers. Die in der Natur vorkommende Strahlung, so wie sie in der Regel auch bei den Versuchen auftritt, unterscheidet sich von dieser dadurch, dass sie fortwährend Wärme in den Raum hinausträgt, während der strahlende Körper andererseits Energie durch die Strahlung der Umgebung empfängt. Man hat demnach in diesem Falle ausser den abgegebenen und empfangenen Energien noch deren Temperaturen in die Untersuchungen einzuführen, sodass sich auf dem hier eingeschlagenen Wege das Gesetz der Abhängigkeit der Energiedichte von der Temperatur nicht mehr gewinnen und auch die Frage nicht entscheiden lässt, inwieweit das Stefan'sche Gesetz auch für die freie Strahlung Geltung besitzt.

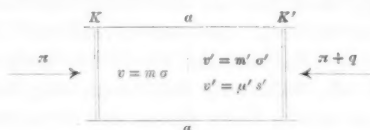
Wien, im April 1902.

(Eingegangen 8. April 1902.)

**5. Das Gesetz der Partialdichtigkeitsänderung
eines Lösungsmittels mit der Concentration der
Lösung;
von N. Schiller.¹⁾**

Im vorliegenden werden diejenigen Eigenschaften flüssiger Lösungen untersucht, die sich aus der thermodynamischen Regel ableiten lassen, dergemäss die von einem thermodynamischen System nach aussen geleistete Arbeit bei constanter Temperatur als vollständiges Differential der entsprechenden unabhängigen Variablen dargestellt werden kann.

Ein zu erwähntem Zweck passendes thermodynamisches System kann man sich auf folgende Weise versinnlichen. Man stelle sich zwei Volumenräume v und v' vor, die mittels einer halbdurchdringlichen Membran voneinander getrennt und mittels zwei beweglicher Kolben K und K' von aussen abgeschlossen sind (vgl. die nachstehende Figur). Der Raum v enthält ein



reines Lösungsmittel; im Raume v' befindet sich eine Lösung. Die Membran aa lässt nur das Lösungsmittel durch, und durch passende Verschiebungen der beiden beweglichen Kolben kann die Concentration der Lösung beliebig geändert werden. Ausserdem können die an den beiden Kolben angebrachten äusseren Druckkräfte die Flüssigkeiten in den Volumenräumen v und v' beliebig elastisch zusammendrücken. Wirkt ein Druck π auf jede Flächeneinheit des Kolbens K , so muss der grössere

1) Derselbe Gegenstand wurde schon vom Verfasser in den §§ 1 und 4 seiner Abhandlung „Zur Thermodynamik ungesättigter Lösungen“ (Archives Néerlandaises (2) 4. p. 497. 1901) zum Teil behandelt. Die dort besprochenen Resultate werden an dieser Stelle noch weiter bearbeitet.

Druck $\pi + q$ auf jede Flächeneinheit des anderen Kolbens K' wirken, damit das Gleichgewicht erhalten werde, wobei q den der gegebenen Lösung entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet. Den Druck π darf aber die Spannung des aus dem reinen Lösungsmittel sich zu entwickelnden Dampfes nicht übertreffen.

Ändern sich die Volumengrößen v und v' um dv und dv' , so wird gegen die äusseren Kräfte die Arbeit

$$(1) \quad dL = \pi dv + (\pi + q) dv'$$

geleistet, wobei die Zuwächse dv und dv' unabhängig voneinander bleiben. Bezeichnet man durch m die Massenmenge des reinen Lösungsmittels im Raume v und betrachtet man v und v' als Functionen von zwei anderen unabhängigen Variablen m und π und von der absoluten Temperatur θ , so kommt man zum folgenden Ausdruck für dL :

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} dL &= \left[\pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial m} \right] dm \\ &+ \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial \pi} \right] d\pi \\ &+ \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \theta} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial \theta} \right] d\theta \end{aligned} \right.$$

und da für den Fall, wo $d\theta = 0$ ist, der Ausdruck (2) ein vollständiges Differential darstellen muss, so ist:

$$(3) \quad \frac{\partial}{\partial \pi} \left[\pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial m} \right] = \frac{\partial}{\partial m} \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + q) \frac{\partial v'}{\partial \pi} \right],$$

woraus folgt:

$$(4) \quad \frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial \pi} \right) \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m} \frac{\partial v'}{\partial \pi}.$$

Man bezeichne durch σ das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck π , durch σ' das partielle spezifische Volumen desselben Lösungsmittels, während es als Bestandteil der Lösung unter dem Druck $\pi + q$ auftritt, durch σ'' das partielle spezifische Volumen des in der Lösung aufgelösten Stoffs, durch μ' die unverändert bleibende Massenmenge des letzteren, durch m' die Massenmenge des im Raume v' sich befindenden Lösungsmittels, durch ζ die Concentration der Lösung. Dann hat man:

$$(5) \quad v = m \sigma, \quad v' = m' \sigma' = \mu' s',$$

$$(6) \quad \zeta = \frac{\mu'}{m'} = \frac{\sigma'}{s'}, \quad q = q(s' \theta),$$

$$(7) \quad dm + dm' = 0, \quad d\mu' = 0, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial m} = - \frac{\partial \zeta}{\partial m'} = - \frac{\zeta}{m'}$$

und ausserdem:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial q}{\partial \pi} = \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi}, \quad \frac{\partial q}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial m}, \\ \frac{\partial v'}{\partial m} = \mu' \frac{\partial s'}{\partial m}, \quad \frac{\partial v'}{\partial \pi} = \mu' \frac{\partial s'}{\partial \pi}, \end{array} \right.$$

woraus folgt:

$$(9) \quad \frac{\partial q}{\partial \pi} \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m} \frac{\partial v'}{\partial \pi},$$

sodass die Bedingung (4) in

$$(10) \quad \frac{\partial v}{\partial m} + \frac{\partial v'}{\partial m} = 0$$

sich verwandelt. *Es bleibt also bei der betrachteten Aenderung das Gesamtvolumen $v + v'$ unverändert.* Beachtet man nun, dass

$$(11) \quad \frac{\partial v}{\partial m} = \sigma, \quad \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m} (m' \sigma') = -\sigma' + \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta},$$

so verwandelt man die Gleichung (10) in

$$(12) \quad \sigma - \sigma' + \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = 0,$$

woraus folgt:

$$(13) \quad \sigma' = \sigma (1 + \lambda \zeta),$$

unabhängig davon, nach welchem Gesetze die Flüssigkeiten sich elastisch zusammendrücken lassen und welche Beziehung zwischen q und s' etwa bestehen möge. Es ist aber zu beachten, dass λ für verschiedene Werte von π und θ auch verschieden ausfallen kann.

Bezeichnet man durch k und k' beziehungsweise die Elasticitätscoefficienten des reinen Lösungsmittels und der Lösung und setzt man voraus, dass

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} v = m \sigma = v_0 \left(1 - \frac{\pi - p_0}{k} \right), \\ v' = m' \sigma' = \mu' s' = v_0' \left(1 - \frac{\pi + q - p_0}{k'} \right), \end{array} \right.$$

wobei

$$v_0 = m \sigma_0, \quad v_0' = \mu' s_0' = m' \sigma_0',$$

so erhält man, indem man nur die ersten Potenzen von $1/k$ und $1/k'$ beibehält:

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{\partial \sigma}{\partial \pi} = -\frac{\sigma_0}{k}, & \frac{\partial \sigma'}{\partial \pi} = -\frac{\sigma'_0}{k'} \left(1 + \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi} \right) = -\frac{\sigma'_0}{k'}, \\ \frac{\partial s}{\partial \pi} = -\frac{s_0}{k}, & \frac{\partial s'}{\partial \pi} = -\frac{s'_0}{k'} \left(1 + \frac{\partial q}{\partial s'} \frac{\partial s'}{\partial \pi} \right) = -\frac{s'_0}{k'}. \end{cases}$$

Differenziert man die Gleichung (12) nach π , so ergibt sich infolge der Formeln (15):

$$(16) \quad -\frac{\sigma_0}{k} + \frac{\sigma'_0}{k'} - \zeta \frac{\partial}{\partial \pi} \left(\frac{\sigma'_0}{k'} \right) = 0,$$

woraus folgt:

$$(17) \quad \frac{\sigma'_0}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} (1 + \zeta),$$

wobei q unabhängig von ζ und von π bleibt

Man kommt weiter zur Beziehung zwischen λ und π , indem man die Gleichung (13) nach π differenziert und die Formeln (14) bis (17) berücksichtigt. Man erhält auf diese Weise:

$$-\frac{\sigma'_0}{k'} = \sigma \zeta \frac{\partial \lambda}{\partial \pi} - \frac{\sigma_0}{k} (1 + \lambda \zeta)$$

und nach dem nochmaligen Differenzieren nach ζ :

$$-\frac{\sigma_0}{k} q = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - p_0}{k} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial \pi} - \frac{\sigma_0}{k} \lambda,$$

woraus folgt:

$$(18) \quad \lambda - q = \frac{\text{Const.}}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}}.$$

Bezeichnet man durch λ_0 den Wert von λ für den Fall, wo $\pi = p_0$, so kann man (18) in der Form schreiben:

$$(19) \quad \lambda - q = \frac{\lambda_0 - q}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}},$$

und man erhält schliesslich:

$$(20) \quad \lambda = \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - p_0}{k} q}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}} = \lambda_0 + (\lambda_0 - q) \frac{\pi - p_0}{k},$$

sodass die Formel (13) sich folgenderweise schreiben lässt:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma'_{\pi+q} &= \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - p_0}{k} \right) \left(1 + \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - p_0}{k} q}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}} \zeta \right), \\ &= \sigma_0 (1 + \lambda_0 \zeta) - \frac{\sigma_0}{k} (\pi - p_0) (1 + q \zeta). \end{aligned} \right.$$

Bezeichnet man durch σ'_π und $\sigma_{\pi-q}$ die den Drucken π und $\pi - q$ entsprechenden Werte von σ' und σ , so muss man nach der Formel (13)

$$(22) \quad \sigma'_\pi = \sigma_{\pi-q} (1 + \lambda_{\pi-q} \zeta)$$

haben, wobei der Formel (21) gemäss

$$\lambda_{\pi-q} = \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - q - p_0}{k} q}{1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}}.$$

Demzufolge hat man:

$$(23) \quad \sigma'_\pi = \sigma_0 (1 + \lambda_0 \zeta) - \frac{\sigma_0}{k} (\pi - q - p_0) (1 + q \zeta).$$

Nun wollen wir den Fall ins Auge fassen, wo zwei Flüssigkeiten ineinander aufgelöst werden können und zwar so, dass die beiden Bestandteile der dadurch entstandenen Lösung entweder in allen beliebigen Massenverhältnissen sich miteinander vermischen oder dass sie bei einer gewissen Concentration die gesättigte Lösung bilden können. Es sei also vorausgesetzt, dass der in obigen Rechnungen durch die Grössen s' und μ' charakterisirte Bestandteil in reinem Zustand als Flüssigkeit vom specifischen Volumen s unter dem Druck π auftreten kann. Das umkehrbare Eindringen der Flüssigkeit s in die Lösung kann man sich auf dieselbe Weise versinnlichen, wie das oben schon besprochene Eindringen der Flüssigkeit σ . Der Volumenraum v sei mit der Menge μ der Flüssigkeit s gefüllt; die unbewegliche Membran aa sei nur für diese Flüssigkeit durchdringlich, und der Volumenraum v' sei wie früher mit der Mischung aus den beiden Flüssigkeiten s' und σ' gefüllt. Wirkt nun ein Druck π auf jede Flächeneinheit des den Raum v abschliessenden Kolbens K , so muss der Druck $\pi + q_1$

auf jede Flächeneinheit des den Raum v' abschliessenden Kolbens K' angebracht werden, damit das ganze System Gleichgewicht halte, wobei q_1 den osmotischen Druck bezeichnet, den die im Bestandteil s' aufgelöste Flüssigkeit σ' ausübt. Berechnet man nun die bei den unendlich kleinen Aenderungen von v und von v' nach aussen geleistete Arbeit, wählt man π und μ für unabhängige Variablen, so kommt man leicht zu der der Bedingung (4) ähnlichen Gleichung:

$$(24) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} + \left(1 + \frac{\partial q_1}{\partial \pi}\right) \frac{\partial v'}{\partial \mu} = \frac{\partial q_1}{\partial \mu} \frac{\partial v'}{\partial \pi},$$

woraus folgt, wie früher:

$$(25) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} + \frac{\partial v'}{\partial \mu} = 0.$$

Da aber

$$s' = s'_0 - \frac{s'_0}{k'} (\pi - p_0),$$

$$(26) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} = s \quad \text{und} \quad \frac{\partial v'}{\partial \mu} = -s' + \zeta_1 \frac{\partial s'}{\partial \zeta_1},$$

wobei

$$\zeta_1 = \frac{m'}{\mu'} = \frac{s'}{\sigma'} = \frac{s'_0}{\sigma'_0} = \frac{1}{\zeta},$$

so erhält man aus der Gleichung (25) den dem (13) ähnlichen Ausdruck:

$$(27) \quad s' = s(1 + l\zeta_1) = \frac{s}{\zeta} (\zeta + l),$$

wobei l nur von π und θ abhängt. Ausserdem erhält man, wie in der Formel (17):

$$(28) \quad \frac{s'_0}{k'} = \frac{s_0}{k_1} (1 + r\zeta_1) = \frac{s_0}{\zeta k_1} (\zeta + r),$$

wobei k_1 den Elasticitätscoefficienten der Flüssigkeit s bezeichnet und r nur von θ abhängt. Bezeichnet man schliesslich durch l_0 den dem Fall $\pi = p_0$ entsprechenden Wert von l , so hat man, wie in (20):

$$(29) \quad l = \frac{l_0 - \frac{\pi - p_0}{k_1} r}{1 - \frac{\pi - p_0}{k_1}} = l_0 + (l_0 - r) \frac{\pi - p_0}{k_1}.$$

Demzufolge kommt man zu den folgenden Formeln, die den Ausdrücken (21) und (23) entsprechen:

$$(30) \quad \begin{cases} s'_{\pi+q} = s_0(1 + l_0 \zeta_1) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - p_0)(1 + r \zeta_1), \\ s'_{\pi} = s_0(1 + l_0 \zeta_1) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - q_1 - p_0)(1 + r \zeta_1). \end{cases}$$

Vergleicht man nun die beiden Ausdrücke (28) und (17), so findet man:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} \frac{\sigma_0}{\sigma_0'} (1 + \varrho \zeta) = \frac{1}{k_1} \frac{s_0}{\zeta s_0'} (\zeta + r),$$

woraus man erhält, indem man die Beziehung $\zeta s_0' = \sigma_0$ beachtet:

$$(31) \quad \frac{\sigma_0'}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} (1 + \varrho \zeta) = \frac{s_0}{k_1} (\zeta + r),$$

woraus man schliesst, dass

$$(31') \quad \varrho = \frac{s_0}{\sigma_0} \frac{k}{k_1} = \frac{1}{r}$$

und ausserdem:

$$(32) \quad \frac{\sigma_0'}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta, \quad \frac{s_0'}{k'} = \frac{s_0}{k_1} + \frac{\sigma_0}{k} \frac{1}{\zeta}.$$

Vergleicht man weiter die durch die Formel (30) und (23) ausgedrückten Werte von s'_{π} und σ'_{π} miteinander, indem man die Formeln (31), (31') und die Bedingung $\zeta s'_{\pi} = \sigma'_{\pi}$ berücksichtigt, so erhält man:

$$(33) \quad \begin{cases} s_0(\zeta + l_0) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - q_1 - p_0)(\zeta + r) \\ = \sigma_0(1 + \lambda_0 \zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - q - p_0)(1 + \varrho \zeta) \end{cases}$$

und folglich:

$$(34) \quad \sigma_0(1 + \lambda_0 \zeta) - s_0(\zeta + l_0) = (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right).$$

Mit Hülfe der eben abgeleiteten Gleichung (34) lassen sich die Constanten λ_0 und l_0 durch die specifischen Volumina σ_0 und s_0 und durch die Maximalwerte von q_1 und q bestimmen. Man betrachte nämlich die Flüssigkeit s als Lösungstoff und fasse den Fall ins Auge, wo dieselbe durch das Lösungsmittel σ unendlich verdünnt werden kann. In diesem Falle werden die Grössen ζ und q gleich Null. Was aber den

osmotischen Druck q_1 betrifft, so nimmt dann derselbe seinen Maximalwert Q_1 an. Setzt man also in der Gleichung (34)

$$\zeta = 0, \quad q = 0, \quad q_1 = Q_1,$$

so erhält man:

$$(35) \quad l_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{Q_1}{k} \right).$$

Es sei nun Z der dem Sättigungszustand entsprechende Wert der Concentration ζ ; Q sei der entsprechende Wert des osmotischen Druckes q . Dann ist q_1 für diesen Fall gleich Null zu setzen. Setzt man also in der Gleichung (34)

$$\zeta = Z, \quad q = Q, \quad q_1 = 0,$$

und berücksichtigt man die Formel (35), so erhält man:

$$(36) \quad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 - \frac{Q}{k_1} \right) - \frac{Q + Q_1}{k} \frac{1}{Z}.$$

Kann aber jede von den beiden Flüssigkeiten durch die andere unendlich verdünnt werden, d. h. vermischen sich die beiden Flüssigkeiten in allen beliebigen Massenverhältnissen miteinander, so ist $Z = \infty$ zu setzen, und die Formel (36) verwandelt sich in

$$(37) \quad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 - \frac{Q}{k_1} \right).$$

Führt man die erhaltenen Werte (35) und (36) in die Gleichung (34) ein, so erhält man:

$$(38) \quad (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) = \frac{\sigma_0}{k} \left(Q - \frac{Q + Q_1}{Z} \zeta \right) - \frac{s_0}{k_1} Q \zeta.$$

Führt man schliesslich dieselben Werte und die Werte von ϱ und r in die Gleichungen (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden flüssigen Bestandteile der Lösung:

$$(39) \quad \begin{cases} \sigma_{\pi}' = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) \zeta \\ - \frac{\sigma_0}{k} \frac{Q_1 + Q}{Z} \zeta, \end{cases}$$

oder indem man (39) beachtet:

$$(39) \quad \sigma_{\pi}' = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta$$

und

$$(40) \quad s_{\pi}' = s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta},$$

oder, indem man (38) beachtet:

$$(40') \quad \left\{ \begin{aligned} s_{\pi}' &= s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) - \frac{\sigma_0}{k} \frac{Q_1 + Q}{Z} \\ &\quad + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta} \end{aligned} \right.$$

Es kann auch der Fall auftreten, wo die beiden Flüssigkeiten zwei miteinander unermischbare gesättigte Lösungen bilden, die nebeneinander unter demselben Druck bestehen können und deren Concentrationen $Z_1 = \sigma_1'/s_1'$ und $Z_2 = \sigma_2'/s_2'$ verschieden sind. Dabei kann jede von den beiden Flüssigkeiten durch die andere auch unendlich verdünnt werden. Ist $Z_1 > Z_2$, so liegen die Werte von ζ zwischen den Grenzen

$$0 \text{ und } Z_2, \quad Z_1 \text{ und } \infty,$$

dementsprechend ändert sich die Grösse von q

von 0 bis auf \bar{q} und von \bar{q} bis auf Q ,

auch ändert sich die Grösse von q_1

von Q_1 bis auf \bar{q}_1 und von \bar{q}_1 bis auf 0,

σ' ändert sich

von σ_0 bis auf σ_2' und von σ_1' bis auf ∞

und s' ändert sich

von ∞ bis auf s_2' und von s_1' bis auf s_0 .

Vergössert man zum Beispiel die Concentration einer wässerigen Lösung der Carbonsäure durch allmähliche Zuführung des reinen Lösungstoffs, so wächst die Concentration der Lösung zunächst bis auf eine gewisse Grösse Z_2 . Bei der weiteren Zuführung der Carbonsäure bleibt aber die Concentration der zuerst gebildeten Lösung unverändert und es scheidet sich allmählich aus der letzteren eine neue Lösung aus von der grösseren Concentration Z_1 , bis die sämtliche Menge ersterer Lösung in die Lösung grösserer Concentration sich verwandelt. Die noch weitere Zuführung der Carbonsäure hat nun die Vergrösserung der Concentration von Z_1 bis auf ∞ zur Folge. Da die beiden Concentrationen Z_1 und Z_2 ohne Einwirkung irgend einer äusseren Kraft nebeneinander unermischt bestehen können, so muss der osmotische Druck \bar{q}_1

des Wassers in den beiden gesättigten Lösungen sowohl als auch der osmotische Druck \bar{q} der Carbonsäure derselbe sein.

Setzt man die einander entsprechenden Werte

$$\zeta = 0, \quad q = 0, \quad q_1 = Q_1$$

in die Gleichung (34) ein, so erhält man:

$$(41) \quad \sigma_0 - s_0 l_0 = Q_1 \frac{\sigma_0}{k}.$$

Für die Grenzwerte aber

$$\zeta = Z_2, \quad q = \bar{q}, \quad q_1 = \bar{q}_1,$$

zu denen die Grössen ζ , q und q_1 von den erstgenannten Werten (41) durch stetige Aenderung gelangen, verwandelt sich die Gleichung (34) in

$$(42) \quad \sigma_0 (1 + \lambda_0 Z_2) - s_0 (Z_2 + l_0) = (\bar{q}_1 - \bar{q}) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} Z_2 \right).$$

Aus den beiden Gleichungen (41) und (42) berechnet man:

$$(43) \quad l_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{Q_1}{k} \right),$$

$$(44) \quad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 + \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}}{k_1} \right) + \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{k} \frac{1}{Z_2}.$$

Demzufolge verwandelt sich die Gleichung (34) in

$$(45) \quad \left\{ (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) = \frac{\sigma_0}{k} Q_1 \right. \\ \left. + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \zeta + \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q}) \zeta. \right.$$

Setzt man die Werte von l_0 und λ_0 , (43) und (44), in die Gleichungen (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden Bestandteile der betrachteten Lösung zwischen den oben erwähnten Grenzwerten der Concentration 0 und Z_2 :

$$(46) \quad \left\{ \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q - (\bar{q}_1 - \bar{q}) - p_0}{k_1} \right) \zeta \right. \\ \left. + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \zeta, \right.$$

oder, indem man (45) beachtet:

$$(46') \quad \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta$$

und

$$(47) \quad s'_\pi = s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta},$$

oder, indem man (45) beachtet:

$$(47') \left\{ \begin{aligned} s'_\pi &= s_0 \left(1 - \frac{\pi - q - (\bar{q}_1 - \bar{q}) - p_0}{k_1} \right) + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \\ &+ \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta}. \end{aligned} \right.$$

Zwischen den anderen durch die Werte $\zeta = Z$ und $\zeta = \infty$ charakterisirten Grenzen werden für die Formeln (30) und (23) schon andere Constanten λ'_0 und l'_0 geltend. Setzt man nämlich in der Gleichung (34):

$$\zeta = Z_1, \quad q = \bar{q}, \quad q_1 = \bar{q}_1,$$

so erhält man

$$(48) \quad \sigma_0 (1 + \lambda'_0 Z_1) - s_0 (Z_1 + l'_0) = (\bar{q}_1 - \bar{q}) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} Z_1 \right).$$

Setzt man weiter in derselben Gleichung

$$\zeta = \infty, \quad q = Q, \quad q_1 = 0,$$

so erhält man

$$(49) \quad \sigma_0 \lambda'_0 - s_0 = -Q \frac{s_0}{k_1}.$$

Aus den beiden Gleichungen (48) und (49) berechnet man

$$(50) \quad \lambda'_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 - \frac{Q}{k_1} \right),$$

$$(51) \quad l'_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}}{k} \right) - \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} + Q}{k_1} Z_1,$$

und die Gleichung (34) verwandelt sich in

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) &= \frac{\sigma_0}{k} (\bar{q}_1 - \bar{q}) \\ &+ \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q} + Q) Z_1 - \frac{s_0}{k_1} Q \zeta. \end{aligned} \right.$$

Führt man nun die oben erhaltenen Werte von λ'_0 und l'_0 statt λ_0 und l_0 in die Formeln (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden Bestandteile der betrachteten Lösung zwischen den den Werten $\zeta = \infty$ und $\zeta = Z_1$ entsprechenden Grenzen:

$$(53) \quad \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) \zeta,$$

oder, indem man (52) beachtet:

$$(53') \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma_{\pi}' &= \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 + \bar{q}_1 - \bar{q} - p_0}{k} \right) - \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q} + Q) Z_1 \\ &+ s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta, \end{aligned} \right.$$

und

$$(54) \quad \left\{ \begin{aligned} s_{\pi}' &= s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 + \bar{q}_1 - \bar{q} - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta} \\ &- \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q} + Q) \frac{Z_1}{\zeta}, \end{aligned} \right.$$

oder infolge der Formel (52):

$$(54') \quad s_{\pi}' = s_0 \left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta}.$$

Kiew, März 1902.

(Eingegangen 8. April 1902.)

6. *Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel;*
von W. Nernst und E. H. Riesenfeld.

(Aus den Göttinger Nachrichten, Heft 1, 1901.)

Wenn ein Strom ein U-Rohr passirt, das in seinem unteren Ende ein Lösungsmittel (z. B. Phenol) enthalten möge, das beiderseitig mit einem zweiten Lösungsmittel (z. B. Wasser) überschichtet ist, so werden infolge der Wanderung der in beiden Lösungsmitteln gelösten Stoffe elektrolytische Erscheinungen auftreten müssen, die im Nachfolgenden behandelt werden sollen.

Abgesehen von den Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektroden, werden, wie von vornherein klar ist, diese Erscheinungen lediglich an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel auftreten können. Im Innern derselben kann durch die Ionenwanderung keine Aenderung erfolgen, weil in jedem Moment ebensoviel Ionen in ein Querschnittselement hinein-

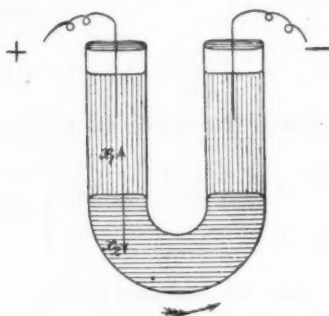


Fig. 1.

wandern, wie aus demselben austreten. Und zwar beträgt diese Menge für das eine Lösungsmittel (z. B. Wasser) n_1 Kationen und $(1 - n_1)$ Anionen, wenn wir während einer gewissen Zeit $1 F = 96540$ Coul. durch das U-Rohr uns geschickt denken und unter n_1 die Ueberführungszahl verstehen. Für das andere Lösungsmittel seien n_2 und $(1 - n_2)$ die entsprechenden Grössen. Wenn wir den Strom durch das U-Rohr (vgl. Fig. 1) uns von links nach rechts fließend denken, so werden zur linken Grenzfläche $n_1 - n_2$ Kationen hinzugeführt und gleichzeitig $(1 - n_1) - (1 - n_2)$ Anionen hinweggeführt

werden; mit anderen Worten, es gelangen an der Trennungsfläche $n_1 - n_2$ Grammäquivalente des Elektrolyten zur Abscheidung. An der rechten Trennungsfläche haben wir die gleichen Vorgänge, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, sodass sich also das einfache Endresultat ergibt, dass pro F ($n_1 - n_2$) Grammäquivalente des Elektrolyten von der rechten zur linken Trennungsfläche, d. h. dem Strome entgegen, transportirt werden.

Während also an der Unstetigkeitsfläche, die durch die Berührung metallischer Elektroden und Elektrolyt gebildet wird, neben dem durch die Ionenwanderung bedingten Transport des Elektrolyten eine Abscheidung der Ionen (nach Faraday's Gesetz) stattfindet, ist an der durch die Berührung zweier Lösungsmittel gebildeten Trennungsfläche lediglich ein Transport des Elektrolyten, keine Ionenabscheidung, zu erwarten. Dabei ist es gleichgültig, ob die beiden Lösungsmittel eine völlige oder nur beschränkte gegenseitige Löslichkeit zeigen.

Bei der weiteren Behandlung dieses Phänomens ist zu beachten, dass die an solchen Trennungsflächen entstandenen Mengen des Elektrolyten nach beiden Seiten hin in die Lösungsmittel hineindiffundiren werden. Wir wollen uns im Folgenden der Einfachheit wegen die Trennungsflächen als mathematisch scharf vorstellen, wie es ja annähernd bei beschränkt sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten in der That der Fall ist.

Bezeichnen wir die Stromintensität mit i , den Querschnitt des Diffusionsgefäßes mit q , die Diffusionscoefficienten des Elektrolyten in den beiden Lösungsmitteln mit D_1 und D_2 , seine Concentration entsprechend mit c_1 und c_2 , und stellen x_1 und x_2 die Entfernungen von der Trennungsfläche in beiden Lösungsmitteln dar, so finden wir nach dem oben Gesagten

$$(1) \quad \begin{cases} i(n_1 - n_2)F = -q \left[D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x_1} \right)_{x_1=0} + D_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} \right] \\ \quad = q[(m_1)_{x_1=0} + (m_2)_{x_2=0}], \end{cases}$$

wobei

$$(2) \quad m_1 = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x_1}, \quad m_2 = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x_2}$$

die durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit hindurchdiffundirenden Mengen sind.

Als Grenzbedingungen kommen hinzu:

$$(3) \quad \frac{\partial c_1}{\partial x_1} = 0 \text{ für } x_1 = \infty, \quad \frac{\partial c_2}{\partial x_2} = 0 \text{ für } x_2 = \infty,$$

weil während der kurzen Zeit der Versuchsdauer der Diffusionsvorgang in grösserer Entfernung von der Trennungsfläche unmerklich wird.

An der Trennungsfläche selbst stellt sich in jedem Augenblicke das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Concentrationen c_1 und c_2 her. Bezeichnen wir diese Concentrationen an der Grenze $x_1 = 0$ und $x_2 = 0$ mit \bar{c}_1 und \bar{c}_2 , so haben wir

$$(4) \quad \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = k,$$

wenn k den Teilungscoefficienten bedeutet. Ist k von der Concentration unabhängig, so liegt von vornherein die Vermutung nahe, dass die nach beiden Seiten hin diffundirenden Mengen ebenfalls in einem constanten Verhältnis stehen werden. Beschränken wir uns auf den Fall, dass der Strom i während des Versuches constant erhalten wird, so würde nach (1) die Summe jener Mengen ebenfalls constant sein. Dann müssten die fortdiffundirenden Mengen auch einzeln constant sein, d. h. wir hätten

$$(5) \quad (m_1)_{x_1=0} = \bar{m}_1, \quad (m_2)_{x_2=0} = \bar{m}_2,$$

worin \bar{m}_1 und \bar{m}_2 keine Zeitfunctionen sein würden, da Summe und Verhältnis constant bleiben.

Die mathematische Behandlung des obigen Problems wird unter der angegebenen Voraussetzung, die sich in der That nachträglich als völlig statthaft herausstellen wird, relativ einfach, worauf uns Hr. Privatdocent Dr. Zermelo freundlichst aufmerksam machte; hierfür, wie für seine bereitwillige Unterstützung in der weiteren mathematischen Behandlung des Problems sind wir ihm zu grossem Danke verpflichtet.

Für den Diffusionsverlauf in einem Lösungsmittel haben wir nunmehr folgende Gleichungen. Die bekannte Theorie der Diffusion (Gesetz von Fick) liefert

$$(6) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1^2}$$

oder nach x_1 differenzirt

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1 \partial t} = D_1 \frac{\partial^3 c_1}{\partial x_1^3}.$$

Setzen wir nach (2)

$$-D_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} = m_1,$$

so wird

$$(7) \quad \frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x_1^2}$$

mit den oben erläuterten Grenzbedingungen

$$(5) \quad \text{für } x_1 = 0 \text{ wird } m_1 = \bar{m}_1 = \text{const.},$$

$$(3) \quad \text{für } x_1 = \infty \text{ wird } m_1 = 0.$$

Das gesuchte Integral lautet nun

$$(8) \quad m_1 = \frac{\bar{m}_1}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi_1}^{\infty} e^{-z^2} dz = \bar{m}_1 J(\xi_1),$$

falls $J(\xi_1)$ das sogenannte Wahrscheinlichkeitsintegral bedeutet, wobei

$$(9) \quad \xi_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}$$

ist. Durch Differentiation überzeugt man sich leicht, dass obiges Integral der partiellen Differentialgleichung (7) genügt.¹⁾

Wenn die Concentration bei Beginn des Stromdurchganges, also für $t = 0$, c_1^0 war, und daher für $x_1 = \infty$ seinen Wert c_1^0 beibehalten hat, so wird

$$(10) \quad c_1 - c_1^0 = \frac{1}{D_1} \int_{x_1}^{\infty} m_1 dx_1,$$

wie sich sofort durch Integration von (2) ergibt. Unter Berücksichtigung von (8) und (9) folgt

$$c_1 - c_1^0 = \frac{\bar{m}_1}{D_1} \int_{x_1}^{\infty} J(\xi_1) dx_1 = 2\bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}} \int_{\xi_1}^{\infty} J(\xi_1) d\xi_1$$

oder, wenn wir

$$\int_{\xi_1}^{\infty} J(\xi_1) d\xi_1 = F(\xi_1)$$

setzen, so ergibt sich

$$(11) \quad c_1 - c_1^0 = 2\bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}} F\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}\right).$$

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Theorie der Wärme p. 22. 1894.

Nun ist

$$(12) \quad F(\xi_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{-\xi_1^2} - \xi_1 J(\xi_1);$$

denn durch Differentiation erhält man in der That

$$F'(\xi_1) = -J(\xi_1);$$

und ausserdem ist $F(\infty) = 0$.

Unsere Gleichung (11) giebt also den gesamten Concentrationsverlauf im Lösungsmittel 1.

Von besonderem Interesse ist jedoch die Concentration z_1 an der Trennungsfläche. Aus (9) folgt, dass für $x_1 = 0$ auch $\xi_1 = 0$ wird, und nach (12) ist

$$F(0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

woraus sich ergibt, dass für $x_1 = 0$ Gleichung (11) übergeht in

$$(13a) \quad \bar{c}_1 - c_1^0 = \bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{\pi D_1}};$$

für das zweite Lösungsmittel folgt analog

$$(13b) \quad \bar{c}_2 - c_2^0 = \bar{m}_2 \sqrt{\frac{t}{\pi D_2}}.$$

Der Verteilungssatz giebt uns nach (4) die Beziehung

$$\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \frac{c_1^0}{c_2^0} = k,$$

also ist auch

$$\frac{\bar{c}_1 - c_1^0}{\bar{c}_2 - c_2^0} = k.$$

Dividirt man (13a) und (13b), so folgt schliesslich

$$(14) \quad \frac{\bar{m}_1}{\bar{m}_2} = k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}};$$

d. h. der Elektrolyt diffundirt in die beiden Lösungsmittel nach Maassgabe des Teilungsverhältnisses und des Verhältnisses der Quadratwurzeln aus den Diffusionscoefficienten.

Aus dieser Gleichung sieht man ferner, dass das Verhältniss der nach beiden Seiten hin in die Lösungsmittel hineindiffundirenden Mengen constant ist. So bestätigt sich nun in der That die auf p. 602 gemachte Annahme und damit die Voraussetzung unserer Rechnung, dass \bar{m}_1 und \bar{m}_2 bei gleichbleibender Stromstärke sich nicht ändern.

Gleichung (1) zeigt, dass die an der Grenzfläche ver-

bleibende Menge der Elektrolyten nur von der durchgeschickten Strommenge und der Differenz der Ueberführungszahlen des Elektrolyten in beiden Lösungsmitteln abhängt, Gleichung (14) lehrt, in welcher Weise sich der Elektrolyt zwischen beiden Lösungsmitteln verteilt. Diese beiden Formeln ermöglichen daher die durch die Elektrolyse hervorgerufenen Konzentrationsänderungen zur Bestimmung der Differenz der Ueberführungszahlen zu verwerten, oder, wenn die Ueberführungszahl in einem Lösungsmittel bekannt ist, die im zweiten zu ermitteln. Ist $k\sqrt{D_1/D_2}$ gross gegen eins, so ist \bar{m}_2 gegen \bar{m}_1 zu vernachlässigen. In diesem Falle genügt schon die Konzentrationsbestimmung in dem betreffenden Medium zur Ermittlung der Ueberführungszahl, auch braucht alsdann nicht mehr die Unabhängigkeit des Teilungscoefficienten von der Concentration bei unserer Rechnung vorausgesetzt zu werden. Bei der Verteilung von Jodkalium zwischen Wasser und Phenol zeigten sich beide Bedingungen erfüllt. Sowohl erwies sich der Teilungscoefficient in weiten Konzentrationsgrenzen constant, als auch war $k\sqrt{D_1/D_2}$ (etwa 30) gross gegen eins.¹⁾

Als geeignetes Beispiel zur Prüfung obiger Theorie wurde daher, wie in der folgenden Arbeit näher ausgeführt wird, die Ueberführungszahl des Jodkaliums im Phenol bestimmt, und dieselbe durch Constanz der gefundenen Werte bei weitgehender Variation der Versuchsbedingungen bestätigt gefunden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die hier besprochenen Erscheinungen mit dem Peltiereffect in einer gewissen Analogie stehen; die Gleichungen werden für beide Phänomene nämlich identisch, wenn man Diffusion mit Wärmeleitung, Concentration mit Temperatur in Parallele setzt. Ein Unterschied besteht nur insofern, als im zweiten Falle der Verteilungscoefficient k immer gleich eins ist, weil die Temperatur an der Berührungsfläche notwendig in beiden Metallen den gleichen Wert besitzt.

Die auf p. 601 besprochenen, durch Elektrolyse an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hervorgerufenen Concen-

1) Näheres in einer demnächst zu veröffentlichenden Notiz, Zeitschr. f. phys. Chem.

trationsänderungen lassen sich durch Verwendung eines gefärbten Elektrolyten unmittelbar sichtbar machen. Als Lösungsmittel dienten wieder Wasser und mit Wasser gesättigtes Phenol.

KJ_3 (hergestellt durch eine annähernd gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium) wurde durch Schütteln zwischen beiden Lösungsmitteln im Gleichgewicht verteilt. Dann trennte man beide Lösungen und schichtete sie übereinander in ein U-Rohr (Fig. 2), an dessen Schenkel zwei Röhrchen, die zur Aufnahme der Elektroden dienten, seitlich angeschmolzen waren. Diese Anordnung erwies sich als notwendig, damit die durch die Elektrolyse verursachten Abscheidungen an den Elektroden nicht die Vorgänge an den Trennungsflächen verdeckten. Das

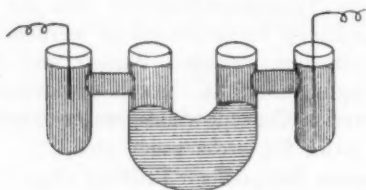


Fig. 2.

Gefäß befand sich in einem mit Wasser gefüllten Glastrog mit planparallelen Wänden und wurde projicirt. Als Stromquelle diente eine Batterie mit 220 Volt Spannung, die bei der gewählten Anordnung einen Strom von 1—3 Milliampère lieferte.

Schon nach wenigen Minuten beobachtet man, wie die dunkle Färbung aus der einen Grenzfläche herausquillt und besonders im weniger intensiv gefärbten Wasser gut sichtbar wird. Bald darauf bemerkt man an der anderen Grenzfläche — naturgemäss am deutlichsten im stärker gefärbten Phenol — eine allmähliche Aufhellung. Durch Commutiren des Stromes kann man die Farbunterschiede wieder ausgleichen und die Umkehr der Farberscheinung hervorrufen.

Auf diese Weise wurden auch bei einer Anzahl anderer Elektrolyte Konzentrationsänderungen an den Trennungsflächen beobachtet. Und zwar zeigten z. B. Kaliumbichromat, Ferrirhodanid, o-Nitrophenol eine Konzentrationszunahme an der

Anoden- und eine Konzentrationsabnahme an der Kathodenseite, woraus zu schliessen ist, dass in diesen Fällen n_1 , die Ueberführungszahl im Wasser, grösser ist als n_2 , die Ueberführungszahl im Phenol; während andererseits bei KJ_3 , Benzopurpurin u. a. eine Konzentrationsabnahme an der Anodenseite und eine Konzentrationszunahme an der Kathodenseite auftrat, was darauf hinweist, dass hierbei n_2 , die Ueberführungszahl im Phenol, grösser ist als n_1 , die Ueberführungszahl im Wasser.

Benutzt man an Stelle des gefärbten Elektrolyten ein schwerlösliches Salz, so ist an den Trennungsflächen sogar eine directe Abscheidung oder Auflösung des Elektrolyten zu erwarten; doch führte diese Methode nur in einem Falle, bei Gyps, zu deutlichen Resultaten.

Ganz ähnliche Konzentrationsänderungen hat in neuester Zeit Hr. Hittorf¹⁾ bei der Bestimmung der Ueberführungszahl an der Oberfläche von Diaphragmen beobachtet, wofern er zu solchen keine sichtlich porösen Stoffe wie Thonplatten und Seide, bei denen die Elektrizitätsleitung ausschliesslich von der die relativ groben Canäle erfüllenden Lösung besorgt wird, sondern Darmhäute verwandte, die hier, wie eben die Konzentrationsänderungen zeigen, als ein zweites Lösungsmittel im Sinne der obigen Betrachtungen functioniren.²⁾ Denn Hr. Hittorf konnte sich theils schon durch den blossen Augenschein, theils mittels der empfindlicheren Töpler'schen Schlierenmethode bei einer Anzahl Elektrolyte davon überzeugen, dass durch die Elektrolyse, genau wie bei Zwischenschaltung eines zweiten Lösungsmittels, gleichzeitig an der einen Grenzfläche der Darmhaut eine Zunahme, an der anderen eine Abnahme der Concentration des Elektrolyten erfolgt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass sich eine vollständige Theorie der Erscheinungen aufstellen lässt, die durch Elektrolyse an der

1) Bemerkungen über die Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Arch. Néerld. d. Sc. ex. et. nat. Jubelband für J. Bosscha p. 671. 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 618. 1902.

2) Vgl. R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 26. 1902.

Grenzfläche zweier Lösungsmittel erzeugt werden; die Grösse der an diesen Grenzflächen hervorgerufenen Konzentrationsänderungen und ihre Verteilung in beiden Lösungsmitteln wurden berechnet, und das Auftreten derselben durch Verwenden eines gefärbten Elektrolyten unmittelbar sichtbar gemacht. Gleichzeitig ergab sich eine einfache Methode zur Bestimmung der Ueberführungszahl in dem einen Lösungsmittel, wenn die im anderen Lösungsmittel bekannt ist.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

7. *Bestimmung der Ueberführungszahl einiger
Salze in Phenol;
von E. H. Riesenfeld.*

Die an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel durch die Elektrolyse hervorgerufene Konzentrationsänderung verteilt sich, wie in der vorhergehenden Untersuchung nachgewiesen wurde, in der Weise zwischen beiden Phasen, dass das Verhältnis der in beide Lösungsmittel hineindiffundirenden Mengen des Elektrolyten gleich ist seinem Teilungskoeffizienten zwischen beiden Lösungsmitteln multiplicirt mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnis seiner Diffusionscoefficienten in denselben; oder es ist, um mich der l. c. gebrauchten Bezeichnungsweise zu bedienen.

$$\frac{\bar{m}_1}{\bar{m}_2} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}.$$

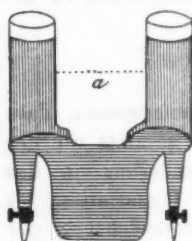
In derselben Arbeit ist auch darauf hingewiesen, dass wenn $k\sqrt{D_1/D_2}$ gross gegen eins wird, die gesamte an der Trennungsfläche auftretende Konzentrationsänderung in das erste Lösungsmittel hineindiffundirt. In der Dissertation des Verfassers¹⁾ ist gezeigt, wie auch in einer demnächst in der Zeitschr. für physik. Chemie erscheinenden Arbeit näher ausgeführt werden wird, dass diese Voraussetzung bei der Verteilung von Jodkalium zwischen Wasser und Phenol gut erfüllt ist, $k\sqrt{D_1/D_2}$ beträgt in diesem Falle ca. 30.

Unter solchen Umständen wird das Jodkalium so gut wie quantitativ in das Wasser übergehen. Es lässt sich daher hierauf eine Methode begründen, die Ueberführungszahl des Jodkaliums im Phenol zu bestimmen. Leitet man auf die in der obigen Arbeit angegebenen Weise eine Elektrizitätsmenge von 96450 Coul. durch ein U-Rohr, so wird, wie berechnet, von der Trennungsfläche ausgehend eine Konzentrationszunahme von $n_2 - n_1$ Grammäquivalenten in der die Kathode umspülenden wässerigen Lösung hervorgebracht. An der Kathode

1) E. H. Riesenfeld, Inaug.-Diss., Göttingen 1901.

selbst findet eine Konzentrationsabnahme von $1 - n_1$ Gramm-äquivalenten statt. Trennt man daher nach Stromdurchgang die wässrige Kathodenlösung vom Phenol und gleicht die entstandenen Konzentrationsunterschiede durch Schütteln aus, so wird die nunmehr resultierende Konzentrationsabnahme der Kathodenlösung $1 - n_2$ Gramm-äquivalente betragen. Wir können also auf diese Weise durch Konzentrationsbestimmung im Wasser direct die Ueberführungszahl des Anions des Jodkaliums im Phenol ermitteln.

Zu diesem Zwecke diente folgende Anordnung. Das U-Rohr, in dem die Ueberführungsversuche angestellt werden, ein Silbervoltameter zur Bestimmung der hindurchgegangenen Strommenge, ein Milliampereometer zum Ablesen der momentan herrschenden Stromstärke und ein Glühlampenwiderstand zum Reguliren derselben wurden hintereinander in einen Stromkreis eingeschaltet.



Das U-Rohr zeigte im allgemeinen nebenstehende Gestalt (vgl. Figur), doch wurde die Entfernung der Schenkel im Laufe der Untersuchung variirt. Es entstanden so drei Typen, bei denen die Schenkeldistanz a (gleich der Schichtlänge des Phenols) betrug:

Type I	3 cm
„ II	7 „
„ III	11 „

Als Elektroden dienten zwei blanke Platinbleche.

Das Ueberführungsgefäß befand sich in einem kleinen Thermostaten, der durch Hindurchleiten von Leitungswasser auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Auflösen von krystallisirtem Phenol im Wasser erhalten. Der Elektrolyt, dessen Ueberführungszahl bestimmt werden sollte, wurde nun beigelegt, das Gemisch mehrmals geschüttelt, und dann die beiden Schichten im Scheidetrichter absitzen gelassen und getrennt. Hierauf wurde die Phenolschicht in das zuvor sorgfältig getrocknete U-Rohr gefüllt, sodass sie gerade mit der Mündung des Ausflussrohres an beiden Seiten abschnitt. Darüber wurde aus zwei Pipetten gleichzeitig je nach der Grösse des verwandten Gefäßes bald 20 cm^3 , bald 25 cm^3 der wässrigen Schicht in

die beiden Schenkel gelassen, und zwar der Zufluss so reguliert, dass die am Boden ruhende Phenolschicht nicht bewegt wurde. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Platinelektroden vorsichtig aus der Lösung entfernt, der Anodenschenkel durch einen Stopfen verschlossen, und die Kathodenflüssigkeit durch Oeffnen des Abflussrohres abgelassen. Die so zur Untersuchung wiedergewonnene Flüssigkeitsmenge betrug über 19,6 cm³, sodass der Verlust durch Haften am Glase, an den Elektroden etc. weniger als 2 Proc. betrug.

Die Concentration der Lösung wurde in oben angegebener Weise vor und nach der Elektrolyse titrimetrisch bestimmt, und aus dem Concentrationsunterschied und der im Silbervoltameter abgeschiedenen Silbermenge die Ueberführungszahl auf folgende Weise berechnet:

Abgeschieden 0,2759 g Ag = 4,108 Amp.-Min. = 0,0905 g Cl.

Die Kathodenlösung enthält

vor der Elektrolyse	0,1182 g Cl
nach „ „	0,0982 g Cl
Differenz	0,0200 g Cl.

Daraus berechnet sich

$$n_A = \frac{0,0200}{0,0905} = 0,221.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass das spezifische Gewicht der Lösung durch die Concentrationsverschiebung nicht wesentlich geändert wird, was in der That die Beobachtungen bestätigen:

Es war das spezifische Gewicht:

vor der Elektrolyse	1,0239	1,0221
nach „ „	1,0235	1,0214

Die Differenz liegt innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen unserer Versuche.

In der folgenden Tabelle, welche die Versuchsergebnisse zusammenfasst, ist angegeben in Columnne 1 der Elektrolyt, dessen Ueberführungszahl bestimmt wurde, in Columnne 2 die Type des zur Messung verwandten Gefässes, wovon die Schichtlänge der Phenolschicht abhängt, in Columnne 3 die Dauer der Elektrolyse in Stunden, in Columnne 4 die Concentration des Elektrolyten in der untersuchten Lösung an Grammäqui-

valenten pro Liter, in Columne 5 die Temperatur, in Columne 6 das im Silbervoltmeter abgeschiedene Silber in Grammen, in Columne 7 und 8 der Salzgehalt der die Kathode umspülenden Lösung vor Beginn und nach Beendigung der Elektrolyse in Grammen, in Columne 9 die Ueberführungszahl in Bezug auf das Anion n_A .

Elektr.	Type	Zeit	Concent.	Temp.	Ab-	Salzgehalt in g		n_A
					geschied. g Ag	v. d. El.	n. d. El.	
K I								
1	I	2	0,213	20°	0,2207	0,677	0,627	0,193
2	I	2	0,063	22	0,2348	0,194	0,157	0,170
3	I	2 ¹ / ₂	0,045	15	0,2109	0,1434	0,0946	0,196
4	I	3	0,063	22	0,2962	0,194	0,135	0,170
5	I	3	0,063	24	0,2686	0,194	0,131	0,199
6	I	3	0,029	13	0,1238	0,0934	0,0619	0,215
7	I	4	0,029	20	0,2589	0,0934	0,0387	0,179
8	I	4	0,029	20	0,2364	0,0934	0,0384	0,191
9	I	4	0,029	16	0,1389	0,0934	0,0603	0,204
10	I	7	0,029	13	0,2081	0,0934	0,0419	0,210
11	II	3	0,110	14	0,2935	0,2808	0,2180	0,182
12	III	3	0,128	13	0,2798	0,3265	0,2630	0,193
13	III	3	0,128	13	0,3510	0,3265	0,2507	0,184
KBr								
14	III	3	0,134	14	0,2730	0,2140	0,1752	0,192
15	III	3	0,134	14	0,2733	0,2140	0,1736	0,200
KCl								
16	III	3	0,212	15	0,2788	0,1510	0,1340	0,187
17	III	3	0,212	16	0,3030	0,1510	0,1316	0,196
LiCl								
18	III	4	0,167	15	0,2368	0,1182	0,0997	0,237
19	III	4 ¹ / ₂	0,167	15	0,2759	0,1182	0,0982	0,221

Weitaus der grösste Teil der Versuche wurde mit Jodkalium ausgeführt, und zwar wurden an diesem Beispiel die Versuchsbedingungen möglichst weitgehend variiert, um ein Bild zu erhalten, inwieweit die gewonnenen Resultate von Nebenumständen abhängig sind. So wurde zunächst die Abhängigkeit der Ueberführungszahl von der Concentration geprüft, und man fand:

Normalgehalt der Lösung	Ueber- führungszahl
0,21	0,193
0,12	0,186
0,06	0,184
0,03	0,200

Zweitens wurde die Stromstärke variiert; dann ergab sich, wenn ungefähr dieselbe Strommenge das Gefäß passiert hatte,

während Stunden	die Ueber- führungszahl zu
2	0,182
2 $\frac{1}{2}$	0,196
3	0,195
4	0,191
7	0,210(?)

Drittens wurde die Länge der Phenolschicht verändert, indem die Ueberführungsversuche in drei verschiedenen Gefäßen ausgeführt wurden. Dabei zeigte sich bei einer Schichtlänge

von cm	die Ueber- führungszahl
8 (Type I)	0,193
7 (Type II)	0,182
11 (Type III)	0,188

Aus allen diesen Bestimmungen ergibt sich der Mittelwert 0,191. Die Abweichungen der gefundenen Werte von diesem Mittelwert liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Denn da jede einzelne Titration um 0,05 cm³ unsicher ist, die Differenz der bei den Titrationen vor und nach der Elektrolyse verbrauchten Mengen aber durchschnittlich nur 4 cm³ beträgt, so ist allein bei der analytischen Bestimmung ein Fehler von über 1 Proc. untergelaufen. Dazu kommt ein Fehler von nicht ganz 2 Proc. beim Ablassen der Flüssigkeit und ein solcher von fast 4 Proc., der dadurch entstand, dass die ins Phenol hineindiffundirte Menge nicht wiedergewonnen werden konnte.

Von diesen Fehlern bedingt der erste Abweichungen nach beiden Seiten, Fehler 2 und 3 werden jedoch vorwiegend eine Vergrößerung der Ueberführungszahl bewirken, sodass die wirkliche Ueberführungszahl niedriger liegt, als der Mittelwert der gefundenen. In unseren Resultaten zeigen sich die begangenen Fehler in der Weise, dass die gewonnenen Werte durchschnittlich 2,9 Proc. vom Mittelwert abweichen. Wir dürfen aber wohl schliessen, dass durch die Aenderung der Versuchsbedingungen keine wesentlichen Abweichungen bedingt sind, dass also das gewonnene Resultat die theoretisch abgeleitete Bedeutung besitzt.

Zum Vergleich wurden auch noch die Ueberführungszahlen einiger anderer Elektrolyte bestimmt. Die gewonnenen Zahlen seien nochmals zusammengestellt, und zwar seien diesmal bald die Ueberführungszahlen des Kations in Phenol n_K gegeben

Elektrolyt	n_K
KJ	0,809
KBr	0,804
KCl	0,808
LiCl	0,771

Wie im Wasser so sind auch im Phenol die Ueberführungszahlen von Jod-, Brom- und Chlorkalium wegen der annähernd gleichen Wanderungsgeschwindigkeit des Jod-, Brom- und Chlorions identisch, und zeigt sich die Ueberführungszahl von Chlorlithium kleiner als die der oben genannten Salze, da das Lithiumion eine bei weitem kleinere Wanderungsgeschwindigkeit hat als das Kaliumion.

Es handelte sich bei diesen Versuchen zunächst nur darum, durch weitmöglichste Abänderung der Versuchsbedingungen die Brauchbarkeit der gefundenen Methode nachzuweisen. Würde man unter den günstigsten Bedingungen arbeiten, nämlich bei geringer Schichtlänge des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, grösster Stromstärke und mittlerer Concentration des Elektrolyten, so könnte man auf diese Weise sicherlich auch in organischen Lösungsmitteln die Ueberführungszahl mit einer Genauigkeit bestimmen, die hinter den in wässrigen Lösungen

nach der Hittorf'schen Methode erreichten durchaus nicht zurücksteht, zumal die in wässerigen Lösungen störende Diffusion hier fast fortfällt.

Sollte es nun noch gelingen organische Lösungsmittel zu finden, in denen die Ueberführungszahl sehr nahe an eins liegt, so wären damit die Ionenfilter realisiert, d. h. Vorrichtungen, die der einen Ionenart ungehinderten Durchgang gestatten, die andere aber sehr weitgehend zurückhalten. Die fractionirte Elektrolyse böte dann ein neues Mittel zur Trennung zweier Salze.

Zusammenfassung.

Zur Prüfung der in der vorstehenden Arbeit aufgestellten Theorie der an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hervorgerufenen Erscheinungen wurde mittels der auf diese Weise gewonnenen Methode die Ueberführungszahl von Jodkalium in Phenol unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen bestimmt. Sie erwies sich als unabhängig von der Concentration der Lösung, der Zeitdauer der Elektrolyse und der Form und Grösse der Gefässe, nur bestimmt durch die Anzahl Coulombs, die zur Elektrolyse verwandt wurden.

Hierdurch erfuhr die obige Theorie eine quantitative Bestätigung.

Auf diese Weise wurde die Ueberführungszahl von Jod-, Brom- und Chlorkalium sowie Chlorlithium in Phenol gemessen. Es zeigte sich, dass die Ueberführungszahl der drei Kaliumhalogensalze einander gleich (0,81), die von Chlorlithium aber kleiner ist (0,77). Das Verhältniss der Ueberführungszahlen der einzelnen Salze im Phenol ist also dem im Wasser analog, während die Zahlen selbst im Phenol bedeutend höher liegen.

Göttingen, Institut für physik. Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

**8. Concentrationsketten mit nichtmischbaren
Lösungsmitteln;
von E. H. Riesenfeld.**

Betrachtet man die freien Ionen als eigene Molecül-gattung, dann muss man bekanntlich bei der Behandlung des Verteilungsgleichgewichtes eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln den Verteilungssatz einzeln auf die nicht dissociirten Molecüle und auf jede der entstehenden Ionenarten anwenden. Für den einfachsten Fall, ein binärer Elektrolyt verteile sich zwischen zwei Lösungsmitteln L_1 und L_2 , haben wir demnach zwischen drei Teilungscoefficienten zu unterscheiden, nämlich k für die nicht dissociirten Molecüle, k^+ für die freien positiven Ionen, k^- für die freien negativen Ionen.

Diese drei Teilungscoefficienten, die natürlich alle voneinander verschieden sein können, sind aber nicht gänzlich unabhängig voneinander. Durch Anwendung des Massenwirkungssatzes findet man vielmehr die Beziehung¹⁾

$$(1) \quad k^+ k^- = \frac{K_1}{K_2} k,$$

worin K_1 die Dissociationsconstante in L_1 und K_2 in L_2 bedeutet.

Da nun jede Ionenart ihren eigenen Teilungscoefficienten besitzt, so werden die Ionen die Tendenz haben, sich zwischen L_1 und L_2 so zu verteilen, dass die Zahl der in einem Lösungsmittel befindlichen positiven und negativen Ionen verschieden gross wird. Nun kann aber im Innern einer Phase keine Anhäufung freier Elektrizität auftreten. Es wird sich daher an der Trennungsfläche der beiden Lösungsmittel eine Doppelschicht ausbilden müssen, d. h. zwischen beiden Phasen wird eine Potentialdifferenz herrschen.

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 138. 1891.

Die Grösse dieser elektromotorischen Kraft (E) hat Hr. Nernst¹⁾ berechnet. Es ist

$$(2) \quad E = \frac{RT}{m_1} \ln \frac{k^+ \gamma^+}{c^+} = - \frac{RT}{m_2} \ln \frac{k^- \gamma^-}{c^-},$$

worin c^+ und c^- die Concentration des Kations oder Anions in L_1 , und γ^+ und γ^- dieselben Grössen in L_2 bedeuten; m_1 und m_2 sind die Wertigkeiten der Kationen und der Anionen.²⁾

Da die directe Messung der an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel auftretenden Potentialdifferenz vorläufig ausichtslos erscheint, wurden Concentrationsketten untersucht, bei denen die beiden verschieden concentrirten Lösungen durch ein zweites Lösungsmittel getrennt sind. Auf diese Weise entstanden Elemente von der Form

Grenzfl. 1 Grenzfl. 2

El | Elektrolyt c_1 in L_1 | Elektrolyt in L_2 | Elektrolyt c_2 in L_1 | El.

Die Elektroden (El) seien reversibel nach der ersten Art, also in Bezug auf das Kation, c_1 und c_2 bedeuten daher die Concentrationen des Kations.

Im Lösungsmittel L_2 werde der nämliche Elektrolyt gelöst, gleichgültig in welcher Concentration, da sich ja, wie in der vorstehenden Untersuchung betont, an den Grenzflächen stets Verteilungsgleichgewicht herstellen wird.

Wenn wir während einer gewissen Zeit eine Strommenge von $1F$ durch das Element schicken, so werden, wenn n_1 und n_2 die Ueberführungszahlen des Elektrolyten in L_1 bez. L_2 bedeuten, zur Anode hinwandern $(1 - n_1)$ Grammäquivalente des Elektrolyten, von der Kathode fortwandern $(1 - n_1)$ Grammäquivalente der Elektrolyten, während, wie wir in der eben citirten Arbeit ausführten, gleichzeitig eine Menge von $(n_1 - n_2)$ Grammäquivalenten des Elektrolyten von der zweiten Trennungsfläche zur ersten Trennungsfläche also dem Strome

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 137. 1892.

2) Im ersten Augenblick könnte es sonderbar erscheinen, dass die elektromotorische Kraft der Trennungsfläche von dem Theilungscoefficienten einer Ionenart einzeln abhängen sollte. Erinnern wir uns jedoch an Gleichung (1), so wird das plausibler.

entgegen transportirt werden. Schicken wir jetzt das gleiche Elektrizitätsquantum in entgegengesetzter Richtung durch unser Element, so werden die entstandenen Konzentrationsänderungen wieder rückgängig gemacht. Das Element arbeitet also völlig reversibel, und wir können durch einen Kreisprocess mittels isothermer Destillation seine elektromotorische Kraft berechnen. Nehmen wir zunächst an, der Teilungscoefficient des Elektrolyten zwischen beiden Lösungsmitteln wäre so gross, dass man die an den Trennungsflächen in L_2 befindlichen Mengen vernachlässigen kann. Dann ist bei Stromdurchgang von $1 F$ nur die Arbeit geleistet worden, dass $(1 - n_2)$ Grammäquivalente des Elektrolyten von der Concentration c_2 auf die Concentration c_1 gebracht wurden.

Sind π_1 und π_2 die Dampfdrucke des gelösten Elektrolyten von der Concentration c_1 und c_2 , dann beträgt diese Arbeit

$$(3) \quad A = (1 - n_2) \frac{R T}{m} \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}.$$

Da das Salz so gut wie vollständig dissociirt ist, können wir

$$\pi_1 = a c_1^2$$

$$\pi_2 = a c_2^2$$

setzen, worin a eine beliebige Constante sein mag.

Also finden wir die elektromotorische Kraft unseres Elementes

$$E_K = -A = -2(1 - n_2) \frac{R T}{m} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

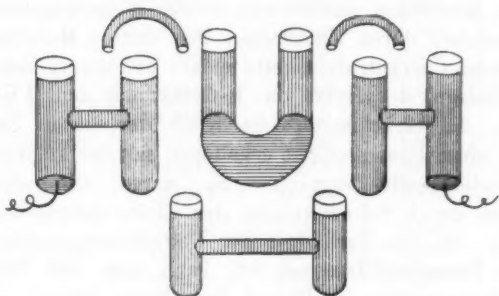
Diese Formel gilt auch, wenn der Teilungscoefficient einen beliebigen Wert annimmt. In dem Falle wird, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wird, ein bestimmter Bruchteil des Elektrolyten in das zweite Lösungsmittel hineindiffundiren. Wir können dann für jedes der beiden Lösungsmittel einzeln nach Formel (3) die Arbeit berechnen, die zum Ausgleich der durch die Elektrolyse hervorgerufenen Konzentrationsunterschiede nötig ist. Durch Addition dieser beiden Arbeiten ergibt sich, dass die erforderliche Gesamtarbeit und mithin auch die elektromotorische Kraft des Elementes von der Grösse des Teilungsverhältnisses unabhängig ist.

Hätten wir das Element mit Elektroden zweiter Art, die in Bezug auf das Anion reversibel arbeiten, aufgebaut, so wäre die ganz analog abzuleitende Formel für die elektromotorische Kraft

$$E_A = 2 n_2 \frac{RT}{m} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Dieselbe Formel wurde mit Hülfe von Gleichung (2) auch auf osmotischem Wege abgeleitet.¹⁾

Die elektromotorische Kraft eines derartigen Concentrationselementes hängt also ausser von der Concentration des Elektrolyten in L_1 nur noch von seiner Ueberführungszahl in L_2 ab. Derartige Concentrationsketten werden eine neue An-



ordnung zur Bestimmung der Ueberführungszahlen in der mit Wasser nur beschränkt mischbaren Flüssigkeit darbieten.

Die elektromotorischen Kräfte solcher Ketten wurden in bekannter Weise nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode gemessen. Das Element selbst war folgendermaassen aufgebaut. Zwei H-förmige Gefässe (vgl. Figur) enthielten die Quecksilberelektroden, die als Depolarisator mit dem betreffenden Quecksilber-Halogen-salz, also Quecksilberjodid, -bromid oder -chlorür überschichtet waren. Sie wurden mit den zu untersuchenden wässerigen Halogen-salzlösungen von 0,1 und 0,01 Grammäquivalenten im Liter gefüllt, sodass sich die Concentrationen an den Elektroden stets wie 1:10

1) E. H. Riesenfeld, Inaug.-Diss., Göttingen 1901.

verhielten. Die Zuleitung des Stromes besorgten eingeschmolzene Platindrähte. Vermittelt zweier mit den gleichen Lösungen gefüllter Heber konnten diese Gefässe entweder mit einem dritten H-Rohr oder einem U-Rohr verbunden werden. Das dritte H-Rohr hatte ein bei weitem längeres Mittelstück als die ersten beiden, das zur Verhinderung der Diffusion mit Watte ausgefüllt war. In diesem wurde der eine Schenkel mit der concentrirteren, der andere mit der verdünnteren wässerigen Lösung beschickt. In der Krümmung des U-Rohres befand sich das mit einer wässerigen Lösung des zu untersuchenden Elektrolyten gesättigte Phenol, über das in beiden Schenkeln die wässerigen Lösungen verschiedener Concentration geschichtet waren.

Die Messungen wurden nun in der Weise angestellt, dass man zunächst durch Einschalten des dritten H-Gefässes die gewöhnliche Concentrationskette maass und dann, indem man durch Umlegen der Heber das H-Gefäss mit dem U-Rohr vertauschte, die elektromotorische Kraft der durch Zwischenschalten einer Phenolschicht erhaltenen mit der ursprünglichen Concentrationskette verglich. So waren alle secundären Störungen durch Schwankungen der Elektrodenpotentiale etc. eliminirt. Da das Verhältnis der Ueberführungszahlen gleich dem der Potentialdifferenzen ist, kann man aus diesen die Ueberführungszahlen im Phenol berechnen, indem man den bekannten Wert der Ueberführungszahlen im Wasser zu Grunde legt.

Die folgende Tabelle stellt die Versuchsergebnisse zusammen, wobei anzeigt:

Columnne 1 den benutzten Elektrolyten, in Klammern dabei dessen Ueberführungszahl in Wasser n_1 .

Columnne 2 die elektromotorische Kraft der gewöhnlichen Concentrationskette E_W in Volt.

Columnne 3 die elektromotorische Kraft der Concentrationskette unter Zwischenschalten der Phenolschicht E_{Ph} in Volt.

Columnne 4 die aus dem Verhältnisse beider unter Benutzung der Ueberführungszahl im Wasser berechneten Werte der Ueberführungszahl im Phenol n_2 .

Columnne 5 den Mittelwert der aus den vorstehenden Messungen erhaltenen und in Klammern dahinter die in der

vorhergehenden Arbeit durch Concentrationsmessung bestimmten Werte.

Elektrolyt	E_W	E_{Ph}	n_2	Mittel
KJ [$n_1 = 0,493$]	0,0321	0,0340	0,523	
	0,0326	0,0460	0,695	0,646
	0,0332	0,0390	0,579	[0,809]
	0,0312	0,0440	0,695	
	0,0328	0,0420	0,632	
KBr [$n_1 = 0,493$]	0,0308	0,0400	0,640	
	0,0519	0,0678	0,645	
	0,0500	0,0668	0,660	0,643
	0,0534	0,0681	0,638	[0,804]
	0,0532	0,0688	0,637	
KCl [$n_1 = 0,493$]	0,0330	0,0680	0,633	
	0,0517	0,0680	0,648	
	0,0521	0,0700	0,663	0,645
	0,0518	0,0690	0,656	[0,808]
	0,0515	0,0678	0,650	
LiCl [$n_1 = 0,34$]	0,0517	0,0685	0,654	
	0,0340	0,0578	0,578	
	0,0338	0,0571	0,574	0,574
	0,0340	0,0569	0,569	[0,771]

Die elektromotorischen Kräfte sind positiv, d. h. der positive Strom fliesst im äusseren Schliessungskreise von der verdünnteren Lösung zur concentrirteren.

Während bei Bromkalium, Chlorkalium und Chlorlithium die gewöhnliche Concentrationskette den schon von Hrn. Nernst und anderen Forschern erhaltenen und aus der Nernst'schen Formel vorausberechenbaren Wert giebt, zeigt das Jodkalium-Concentrationselement wegen der grossen Löslichkeit von Quecksilberjodid in Jodkalium unter Bildung eines Complexes eine Potentialdifferenz, die weit unter der theoretisch berechneten (0,05) liegt.

Die durch Concentrationsmessung gewonnenen Werte für die Ueberführungszahl stimmen mit den durch Messung der elektromotorischen Kraft erhaltenen nicht überein. Durchgehends liegen die ersteren höher als die letzteren. Gegen

die Annahme, dass im Phenol nicht allein der gelöste Elektrolyt, sondern auch geringe Verunreinigungen die Leitung mit übernehmen, spricht die geringe Leitfähigkeit des reinen (mit Wasser gesättigten) Phenols. Ferner läge die Möglichkeit der Bildung eines Halogen-Phenolcomplexsalzes vor. Dafür würde auch die geringe Beweglichkeit des Anions im Phenol sprechen. Leitfähigkeitsversuche ergeben eine Abnahme der Leitfähigkeit von 10 Proc. bei Zusatz von 5 Proc. Phenol. Diese erhebliche Leitfähigkeitsabnahme kann aber auch von der Veränderung des Lösungsmittels durch Zusatz des Nichtelektrolyten herrühren, kann also weder für noch gegen unsere Annahme entscheiden.

Bei dieser Gelegenheit sei auch auf eine Erscheinung hingewiesen, die ebenfalls zur Erklärung der Differenz der einerseits aus der Konzentrationsbestimmung, andererseits aus der Messung der elektromotorischen Kraft erhaltenen Resultate verwertet werden könnte. Bei der in den vorhergehenden Arbeiten näher beschriebenen Elektrolyse, bei welcher die Phenollösung den Boden des U-Rohres erfüllte und in beiden Schenkeln eine wässrige Lösung darüber geschichtet war, wurde neben der Konzentrationsänderung an den Grenzflächen auch eine Ueberführung von Wasser beobachtet. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Kataphorese, die immer in der Richtung der positiven Elektrizität erfolgt¹⁾, erfolgte die Wanderung des Wassers in der von mir benutzten Anordnung — bei der ein Entlangkriechen des Wassers an der Gefässwandung durch Paraffiniren ausgeschlossen war — je nach der Natur des gelösten Elektrolyten bald in Richtung des Stromes, bald ihr entgegen. Und zwar ging das Wasser zur Anode in den Lösungen von Chlornatrium und Chlorlithium, zur Kathode in den Lösungen von Chlorkalium, Jodkalium, Salzsäure, Essigsäure und Pikrinsäure. Zum Beweise, dass die Wasserüberführung nicht von der Form des Gefässes, sondern nur von der durchgeschickten Elektrizitätsmenge abhängig ist, wurden zwei U-Röhren verschiedenen Durchmessers in einen Stromkreis hintereinander geschaltet. Die Höhen der Wassersäulen in den Schenkeln der U-Röhren wurden beobachtet und

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 513. 1861.

es zeigte sich, dass die Höhenänderung dem Quadrate der Radien in beiden Röhren umgekehrt proportional war. Und zwar betrug die durch $1 F$ z. B. bei Chlorkalium überführte Menge etwa 5 Grammmoleküle Wasser. Hr. Hittorf¹⁾ hat neuerdings eine ähnliche Beobachtung gemacht, wenn er als Diaphragma bei Ueberführungsversuchen nicht Thonzellen oder Seide, sondern Darmhäute verwandte. Aus seinen Messungen (Tab. VII, 5) würde sich bei Cadmiumchlorid die pro F überführte Wassermenge auf 13,7 Grammmoleküle berechnen.

Auf Grund dieser vorläufigen Beobachtungen theoretische Erörterungen anzuknüpfen, erschiene verfrüht.

Es sei nur gezeigt, dass durch diese Erscheinung weder die durch Concentrationsbestimmung, noch die durch Messung der elektromotorischen Kraft ermittelten Werte der Ueberführungszahl eine merkliche Correction erleiden. Durch die bei der Elektrolyse verwandten Strommengen hätte, selbst wenn pro F 10 Grammmoleküle Wasser überführt würden, die 20—25 cm³ betragende Kathodenlösung nur um 0,3 cm³ zugenommen. Andererseits beträgt die Arbeit bei Ueberführung von je 1 Grammmolekül Wasser von einer 0,1 in eine 0,01 normale Salzlösung nur 0,08 Millivolt.²⁾ Beides kommt innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen zu liegen.

Zusammenfassung.

Die bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln an der Grenzfläche auftretende Potentialdifferenz ist einer directen Messung zur Zeit unzugänglich, doch liess sich die elektromotorische Kraft von Concentrationsketten, bei denen zwischen die beiden verschieden concentrirten Lösungen ein zweites Lösungsmittel eingeschaltet ist, theoretisch ableiten. Die Messung derartiger Ketten bietet einen neuen Weg zur Bestimmung der Ueberführungszahl im zweiten Lösungsmittel.

Es wurde daher für diejenigen Salze, für welche in der vorstehenden Arbeit durch Concentrationsbestimmung die

1) W. Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 613. 1902.

2) Vgl. z. B. F. Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochem. 5. p. 533. 1899.

Ueberführungszahl im Phenol erhalten war, die nämliche Grösse auch durch Messen der elektromotorischen Kraft derartiger Ketten bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen zwar in Gang und Richtung übereinstimmten, dass aber die durch Messen der Potentialdifferenz bestimmten immer etwas zu klein ausfielen, wofür eine befriedigende Erklärung noch aussteht.

Hrn. Professor Nernst bin ich für die Anregung zu diesen Arbeiten und seine rege Teilnahme an der Förderung derselben zu grossem Danke verpflichtet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

**9. Gasspectra im Magnetfelde;
von G. Berndt.**

(Mittheilung aus dem Physik. Institut zu Halle.)

I. Einleitung.

Schon seit langem ist der Einfluss eines Magnetfeldes auf Geissleröhren bekannt. Die Untersuchungen hatten sich jedoch in der weitaus grössten Mehrzahl darauf beschränkt, den Einfluss des Magnetfeldes auf die Strombahnen und Lichterscheinungen anzugeben.¹⁾ Ueber die dadurch hervorgerufenen Aenderungen der Gasspectra liegen jedoch nur wenig Nachrichten vor. In einer Arbeit von Witz²⁾ finde ich die erste Notiz darüber, dass sich die Gasspectra im Magnetfelde ändern. Dann hat Aubel³⁾ die Spectra von Chlor, Schwefel und Siliciumfluorid genauer untersucht. Er giebt an, dass die Spectra im Magnetfelde vollständig verändert werden, neue Linien und Banden auftreten, welche er auf eine Aenderung des elektrischen Widerstandes des Gases durch den Magneten zurückführt. Meines Wissens hat, nachdem die Untersuchungen von de la Rive und Sarasin⁴⁾ fast völlig vergessen waren, zuerst Boltzmann⁵⁾ wieder darauf hingewiesen, dass der

1) Vgl. z. B. Reitlinger u. v. Urbanitzky, Wien. Anz. p. 100. 1877; E. Goldstein, Chem. News. 39. p. 231; Domalip, Wien. Ber. (2) 81. 8. IV. 1880; Spottiswoode u. M. B. Mouton, Proc. Roy. Soc. 32. p. 388. 1881; O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 323. 1884; E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 379. 1884; Lamprecht, Wied. Ann. 29. p. 580. 1886; W. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 5. pt. 6. p. 341. 1886; J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 166. 1890; A. C. Swintow, Proc. Roy. Soc. IX. 1896; P. G. Melani, Nuov. Cim. (4) 5. p. 329. 1896; C. Henry, Phil. Mag. (5) 4. p. 429. 1898; A. de Hemptienne, Bull. de l'Acad. des Sciences de Belgique 37. p. 447. 1899; C. E. S. Philipps, The Electrician 43. p. 811. 1899.

2) A. Witz, Compt. rend. 110. p. 102. 1890.

3) E. van Aubel, Journ. de physique 7. p. 408. 1898.

4) L. de la Rive u. E. Sarasin, Arch. des Scienc. phys. 28. p. 289. 1866; Ann. de chim. et phys. 22. p. 182. 1871.

5) L. Boltzmann, Wied. Ann. 31. p. 789. 1887.

Widerstand der Gase im Magnetfelde wächst, bis aufs Zehnfache des Anfangswertes. Es hat dann Witz¹⁾ diese Widerstandszunahme gemessen, indem er ein Funkenmikrometer der Geissleröhre parallel schaltet und so die Potentialdifferenz bestimmt. Er giebt an, dass sie mit der Feldstärke wächst und unabhängig von der Stärke der Entladung ist, dagegen mit der Form und dem Zustande der Röhre variirt. In einer zweiten Arbeit²⁾ macht er auch zahlenmässige Angaben und erwähnt, dass gleichfalls eine Potentialänderung eintrete, wenn man der Röhre ein Stück unmagnetisirten Eisens näherte. Melani³⁾ bestätigt, dass der Widerstand der Gase im Magnetfelde wächst, findet aber, dass er geringer wird, falls Stromrichtung und Kraftlinien parallel und gleich gerichtet sind, doch konnte Neesen⁴⁾ das letztere Resultat nicht bestätigen; andererseits wurde es von Birkeland⁵⁾ als richtig erfunden. Genauer wurde die Frage von Almy⁶⁾ untersucht. Auch Lehmann⁷⁾ fand, dass das Entstehen der Entladung in weiten Gefässen zuweilen durch das Magnetfeld begünstigt wird. Untersuchungen über die Potentialänderungen im Magnetfelde sind dann weiter von Stark⁸⁾ angestellt. Masticchi⁹⁾ verfolgte den Einfluss des Druckes und Willows¹⁰⁾ den Einfluss des Magnetfeldes auf das Potentialgefäll in verschiedenen Teilen der Geissleröhren. Nach Fertigstellung der Beobachtungen zu vorliegender Arbeit lernte ich erst die Untersuchungen von Knochendöppel¹¹⁾ kennen. Er findet gleichfalls, dass das Entladungspotential von Geissleröhren im Magnetfelde wächst und giebt auch eine empirische Formel für den zahlenmässigen

1) A. Witz, l. c.

2) A. Witz, l. c. 111. p. 264. 1890.

3) P. G. Melani, l. c.

4) F. Neesen, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturf. u. Aerzte, p. 29. Düsseldorf 1899.

5) K. Birkeland, Compt. rend. 126. p. 586. 1898.

6) J. E. Almy, Cambr. Proc. (3) 11. p. 183. 1901.

7) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 7. p. 1. 1902.

8) J. Stark, Physik. Zeitschr. 2. p. 382. 1901.

9) F. Masticchi, Giorn. Scient. di Palermo 5. 1898; Nuov. Cim. (4) 7. p. 277. 1898.

10) R. S. Willows, Phil. Mag. (6) 1. p. 250. 1901.

11) C. Knochendöppel, Diss. Jena 1901.

Zusammenhang zwischen Potentialzunahme und Magnetfeld, sowie eine zweite für den Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen und dem Druck des Gases.

Durch das Zeeman'sche Phänomen haben diese Erscheinungen neuerdings an Interesse gewonnen. Egoroff und Georgiewsky¹⁾ haben an den Linien des Wasserstoffs und Heliums keine Resultate erhalten, welche das Zeeman'sche Phänomen (Verbreiterung oder Spaltung und Polarisation) ergaben. Auch Preston²⁾ konnte es an der roten Wasserstofflinien nicht nachweisen, da sich diese im Magnetfelde sofort verbreitert und schwach (nebelig) wird. Michelson³⁾ fand an der roten und blauen Wasserstofflinie, sowie an der gelben und grünen Heliumlinie nur Verbreiterung, Dongier⁴⁾, dass die rote Wasserstofflinie durch ein Magnetfeld geschwächt werde und polarisirt sei; die Polarisation sei nicht durch Refractionerscheinungen in der Geisslerröhre bedingt. Egoroff und Georgiewsky⁵⁾ halten jedoch Dongier's Resultat für secundär und führen die Polarisation auf Reflexion und Brechung zurück. —

Das Ziel vorliegender Arbeit war, die Aenderungen von Gasspectren im Magnetfelde zu verfolgen und gleichzeitig die Potentialänderungen zu messen; ferner eine Untersuchung in der Hinsicht, ob Gasspectra das Zeeman'sche Phänomen zeigen.

II. Apparate.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes bediente ich mich eines Halbringelektromagneten nach Du Bois mit stark abgeflachten conischen Polen, welche in verschiedener Entfernung voneinander befestigt werden konnten. Zwischen diese wurde die Capillare der Geisslerröhre gebracht, sodass die Stromrichtung senkrecht zu den Kraftlinien war. Ich benutzte meist eine Entfernung von etwa 7 mm, bei einigen Röhren, welche

1) N. Egoroff u. N. Georgiewsky, *Compt. rend.* **124.** p. 947. 1897.

2) E. D. Preston, *Phil. Mag.* (5) **45.** p. 334. 1898.

3) A. A. Michelson, *Phil. Mag.* (5) **45.** p. 348. 1898; *Astr. Journ.*

7. p. 131. 1898.

4) R. Dongier, *Compt. rend.* **130.** p. 244 u. 650. 1900.

5) N. Egoroff u. N. Georgiewsky, *Compt. rend.* **130.** p. 900.

1900.

sich ihrer besonderen Form halber nicht dazwischen bringen liessen, eine solche von etwa 15 mm. Der verwendete Strom hatte 2,7—15 Amp. Die Stärke des Magnetfeldes ergibt sich aus folgender Tabelle.

Strom in Amp.	Magnetfeld in Gauss	
	7 mm	15 mm
2,7	8 000	4 000
4,2	12 000	6 000
8	16 000	8 500
12	19 000	10 000
15	20 000	11 000

Die Geisslerröhren waren zum grössten Teil käuflich bezogen; nur die Helium- und Argonröhren waren mit im Institut hergestellten Gasen gefüllt, aber schon längere Zeit im Gebrauch, sodass die auf ihnen angegebenen Drucke nicht mehr durchweg zutreffen. Den Strom lieferte meist ein kleines Inductorium (I) von 5—6 cm Funkenlänge, welches durch drei Accumulatoren gespeist wurde. Ausserdem wurde vereinzelt ein grosser Inductionsapparat (II) von etwa 30 cm Funkenlänge verwendet; den Primärstrom lieferten fünf Accumulatoren. Vielfach benutzte ich auch den Entladungsstrom eines Condensators (I) von 0,00131 Mikrof., der durch den Inductionsapparat I, oder den eines Condensators (II) von 0,00434 Mikrof., welcher durch den Inductionsapparat II geladen wurde; dabei war die Leydener Flasche parallel zur Geisslerröhre geschaltet.

Zur Beobachtung der Spectra diente ein kleiner lichtstarker Spectralapparat schwacher Dispersion von Steinheil; die Lage der Linien konnte auf einer Scala abgelesen werden. Zur Untersuchung des Zeeman'schen Phänomens benutzte ich ein Stufengitter, welches mir von Hrn. Hauswaldt, Magdeburg, freundlichst zur Verfügung gestellt war. Dasselbe bestand aus 20 Glasplatten von 10 mm Stärke, die um je 1 mm zurückgeschoben waren. Das Licht wurde, bevor es auf den Spalt des Stufengitterapparates fiel, durch einen kleinen Hilfsapparat mit einem Prisma constanter Abweichung zerlegt. Die Messungen an den Linien wurden, nachdem das Ocular entfernt war, mit Hülfe eines Mikroskopes mit Mikrometerscala gemacht.

III. Die Aenderungen der Spectra im Magnetfelde.

Bei der Benutzung der Geisslerröhren stellte sich heraus, dass die Heliumröhren durchweg in einem vorzüglichen Zustande, die käuflich bezogenen dagegen vielfach stark durch fremde Gase verunreinigt waren. Sie zeigten zum Teil gar nicht das Angegebene, sondern Stickstoff-, Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydspectrum. Ich führe sie deshalb nur bei den letzteren auf.

Totale Aenderungen der Spectra, wie sie Aubel¹⁾ angiebt, habe ich bei meinen Untersuchungen nicht finden können. Zu diesen wurde meist Inductorium I oder Condensator I verwendet. Das Linienspectrum des Heliums bleibt fast völlig ungeändert, wird nur lichtschwächer; auch das des Wasserstoffs bleibt im grossen und ganzen ungeändert; bei einem Druck bis zu etwa 8 mm Quecksilber herab, wo es wenig intensiv ist, wird es in Magnetfeldern von 8000—12000 Gauss lichtstärker, bei grösseren Feldstärken wieder schwächer. Bei geringeren Drucken ist es intensiv und verliert sofort im Magnetfelde an Intensität. Die Spectra von Brom, Jod, Schwefel, Quecksilber und teilweise auch Siliciumfluorid werden lichtstärker; auffallend ist dies namentlich beim Jod. Die Bandenspectra (Stickstoff, Kohlenwasserstoff und teilweise Kohlenoxyd) werden im Magnetfelde sehr lichtschwach oder verschwinden völlig. An ihre Stelle tritt meist das Quecksilberspectrum. Beim Argon treten fast nur Intensitätsänderungen auf; etwaige Verunreinigungen verschwinden meist im Magnetfeld, doch kommt häufig die gelbe Natriumlinie hervor. Bekanntlich unterscheidet man bei demselben drei verschiedene Spectra: 1. das sogenannte rote, 2. das blaue und 3. das von Eder und Valenta²⁾ beschriebene, welches dem Spectrum ähnelt, das beim Ueberschlagen von Funken entsteht. Das erstere erhält man bei 1—8 mm Druck, das zweite bei etwas geringeren, wenn man der Geisslerröhre einen Condensator parallel schaltet und das dritte bei ganz hohen Drucken (50—200 mm) unter denselben Bedingungen. Durch die einzelnen Röhren war des-

1) E. van Aubel, l. c.

2) Eder u. Valenta, Denkschr. d. Wien. Akad. IIa p. 64. 1896.

halb die Verwendung von Inductorium oder Entladung des Condensators vorgeschrieben. Da der Inductionsapparat I, namentlich bei hohen Drucken, nicht mehr ausreichte, wurde das Inductorium II oder der Condensator II verwendet. — Mit Aubel möchte ich die Aenderungen der Spectra im Magnetfeld dem wachsenden Widerstand des Gases zuschreiben.

Die Entladungen des Condensators verhalten sich vielfach so, wie die des Inductoriums in stärkeren Magnetfeldern. Bei der Verwendung des Inductoriums II sind zwar die Spectra für gewöhnlich lichtstärker, doch ist dieser Unterschied in grossen Magnetfeldern nur noch gering. — Im Folgenden gebe ich die Resultate, wie ich sie mit den einzelnen Röhren erhalten:

1. Wasserstoff, zwei Röhren. Die blaue Linie wird intensiver wie die rote, was mit Dongier's¹⁾ Beobachtung übereinstimmt, dass die rote Linie geschwächt wird. Das Spectrum verliert an Intensität.

2. Wasserstoff unter verschiedenem Druck in ein und derselben Röhre.

a) Druck 28,8—9,5 mm. Während zu Anfang nur die rote und blaue Linie vorhanden, kommt im Magnetfeld noch die violette Linie hervor, dazu das zweite Linienspectrum des Wasserstoffs; in stärkeren Feldern noch die gelbe Natriumlinie. Bei Feldern bis 12000 Gauss wird das Spectrum intensiver, bei stärkeren wieder lichtschwächer.

b) Druck 8,2—6,1 mm. Das Spectrum ist intensiv; es zeigt das erste und zweite Linienspectrum. Im Magnetfelde wird das Spectrum lichtschwächer; in starken Feldern ist nur noch die rote und blaue Wasserstoff- und die gelbe Natriumlinie vorhanden. Bei 6,1 mm zeigt die Röhre schon grünes Kathodenlicht.

3. Helium, neue Röhren, Druck 0,2—6,2 mm. Das Spectrum wird lichtschwächer, es bleiben die starken Linien, die gelbe am intensivsten. Die als Verunreinigungen in einigen Röhren vorhandenen Kohlenoxydbanden verschwinden im Magnetfeld. — Bei Entladungen des Condensators kommen feine Linien im Blau und Violett hervor, welche im Magnet-

1) R. Dongier, l. c.

felde bleiben. Die Heliumlinien verschwinden bis auf die gelbe.

4. Stickstoff, drei Röhren. Die Stickstoffbanden verlieren an Intensität, auch bei Entladungen des Condensators; dafür treten Quecksilberlinien auf.

5. Jod. Das Spectrum wird lichtstärker (ähnlich, als wenn man die Entladung des Condensators benutzt), namentlich gewinnen die grünen Linien an Intensität. Die Capillare leuchtet im Magnetfeld grün (vorher weiss).

6. Brom. Das Spectrum wird intensiver, namentlich die grünen und blauen Linien; dazu treten feine Linien im Rot auf. Diese Erscheinungen kommen schon in schwachen Magnetfeldern, nachher ändert sich das Spectrum weniger. Die Entladung des Condensators gleicht der des Inductoriums im Magnetfelde.

7. Cyan. Der Widerstand wächst nahezu auf das 25fache. Das Spectrum wird ausserordentlich lichtschwach; es treten feine Linien im Grün, Blau und Violett auf.

8. Schwefelwasserstoff. Die Röhre zeigt zunächst nur das Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffspectrum. Beide werden im Magnetfelde durch das Linienspectrum des Schwefels und einige Quecksilberlinien verdrängt; die Capillare wird gleichzeitig grün. Bei der Entladung des Condensators erfolgt dies schon in schwächeren Magnetfeldern.

9. Schwefeltrioxyd. Das sehr schwache Linienspectrum des Schwefels gewinnt im Magnetfelde an Intensität; dazu kommen einige Quecksilberlinien. Die Entladung des Condensators zeigt wenig Unterschied.

10. Methan, zwei Röhren. Die Röhre zeigt das Wasserstoff- und das Kohlenwasserstoffspectrum. Ersteres verhält sich wie bei 1., letzteres wird durch das Quecksilberspectrum verdrängt.

11. Kohlenoxyd, drei Röhren. Das Spectrum erleidet nur Intensitätsänderungen als Ganzes. Es treten einige Quecksilberlinien auf. Bei der Entladung des Condensators wird das Kohlenoxydspectrum vollständig durch Quecksilber verdrängt.

12. Siliciumfluorid. Im Magnetfelde sind mehr feine Linien zu unterscheiden, ausserdem wird es lichtschwächer, mit Aus-

nahme des Violett, das sehr intensiv bleibt. Bei der Entladung des Condensators wird auch dieses lichtschwächer, dagegen bleibt das Grün verhältnismässig intensiv.

13. Argonröhren:

I. 7 mm Druck; Inductorium I. Die Röhre zeigt ein schwaches erstes Argon- und Quecksilberspectrum. Beide werden im Magnetfeld intensiver.

II. 0,7 mm Druck; Condensator I. Die Röhre zeigt ein intensives zweites Argonspectrum. Dasselbe wird schwächer; dazu tritt die gelbe Natriumlinie auf.

IIa. Condensator II. Auch hier kommt die gelbe Natriumlinie hervor, dagegen gewinnt das Argonspectrum an Intensität.

III. Druck nicht bekannt; Condensator I. Die Röhre zeigt nur Wasserstoff-, Stickstoff- und Quecksilberspectrum, war 8000 Gauss an Wasserstoff-, das zweite Argonspectrum und die gelbe Natriumlinie. Die Argonlinien werden lichtstärker.

IIIa. Condensator II zeigt keinen Unterschied.

IV. Condensator I. Die Röhre zeigt ein schwaches erstes Argon- und Stickstoffspectrum, bei 4000 Gauss zeitweise das zweite Argon- und Stickstoff-, von 8000 Gauss an nur das zweite Argonspectrum.

IVa. Condensator II zeigt keinen Unterschied.

V. Condensator I. Das intensive zweite Argonspectrum wird schwächer; es tritt die gelbe Natriumlinie auf.

Va. Condensator II. Die Entladung ist intermittierend.

VI. 5 mm Druck. Inductorium II. Die Röhre zeigt Stickstoff-, ein schwaches Argon- und ein intensives Quecksilberspectrum, welches im Magnetfelde noch an Intensität gewinnt.

VIa. Condensator II. Die Röhre zeigt das dritte Argonspectrum auf intensivem continuirlichen Grunde und Quecksilberspectrum, welches bald verschwindet. Sonst treten keine wesentlichen Aenderungen auf.

VII. Druck 190 mm. Inductorium II. Die Röhre zeigt Wasserstoffspectrum und Kohlenbanden. Das Spectrum bleibt fast völlig ungeändert.

VIIa. Condensator II. Die Röhre zeigt das dritte Argonspectrum auf intensivem continuirlichen Grunde; die brechbareren Teile gewinnen an Intensität.

VIII. Condensator II. Die Röhre zeigt das dritte Argonspectrum auf intensivem continuirlichen Grunde, daneben Wasserstoffspectrum. Im Magnetfelde werden die Wasserstofflinien ausserordentlich breit; vom Argonspectrum gewinnen die kürzeren Wellenlängen an Intensität; es tritt die gelbe Natriumlinie auf.

IV. Der Potentialzuwachs im Magnetfelde.

Das Potential, welches nötig war, die Geisslerröhren zum gleichmässigen Leuchten zu bringen, wurde mit Hülfe eines denselben parallel geschalteten Funkenmikrometers mit Kugeln von etwa 0,5 cm Radius gemessen. Die den Schlagweiten entsprechenden Potentiale wurden der Tabelle in Kohlrausch's „Lehrbuch der praktischen Physik“ entnommen. Eine Aenderung des Potentials war nicht zu bemerken, wenn man die Geisslerröhre zwischen die Pole des nicht erregten Elektromagneten brachte, was mit den Beobachtungen von Witz¹⁾ nicht im Einklang steht. Bei der Messung der Länge der Funkenstrecke muss man darauf achten, dass man stets mit zu kleinen Schlagweiten beginnt, und dann die Kugeln weiter entfernen, damit erst einmal die Luft durchbrochen wird und man so gleichmässige Bedingungen hat. Ich fand häufig, dass das Potential im Magnetfelde von der Stromrichtung abhängt, erkläre es aber damit, dass die Röhre nicht völlig symmetrisch und senkrecht zu den Kraftlinien stand.

Die folgenden Tabellen geben die Potentiale in elektrostatischen Einheiten. Es bedeutet dabei i intermittierende Entladung, K. E., dass keine Entladung mehr übergeht in der Röhre. Die erste Tabelle giebt die Potentiale bei Verwendung der Inductorien, die zweite dieselben bei der Entladung des Condensators. Bei letzterer wächst das Potential schneller und scheint sich einer Grenze zu nähern, bei welcher eine

1) A. Witz, l. c.

2. Potentiale bei Entladung des Condensators.

Gas	Druck	0	8000	12000	16000	19000	20000 G.	Cond.	Bemerkungen
1. H ₂	I	—	9,4	31,0	31,0 i	K. E.	—	I	
	II	—	8,1	29,0	32,0	33,0	37,0	I	
3. He	II	0,4 mm	18,4	Schon bei 4000 G.		K. E.	—	I	
	III	0,4?	13,3	K. E.	—	—	—	I	
	IV	0,5?	15,6	K. E.	—	—	—	I	
	V	2,7	5,1	K. E.	—	—	—	I	
	VI	5,0	6,6	K. E.	—	—	—	I	
	VII	5,0	10,8	—	34,0	34,0 i	42,0 i	I	
	VIII	6,0	8,1	34,0 i	K. E.	—	—	I	
	XI	6,2	9,4	K. E.	—	—	—	I	
4. N ₂	I	—	12,0	34,0	41,0	41,0 i	K. E.	I	
	II	—	6,6	20,8	25,6	33,0	35,0	I	
	III	—	17,2	25,6	33,0	33,0	37,0 i	I	
5. J	—	—	18,4	32,0	36,0	36,0 i	36,0 i	I	
6. Br	—	—	20,8	33,0	33,0	33,0	33,0	I	
7. Cy	—	—	19,0	K. E.	—	—	—	I	
8. H ₂ S	—	—	10,8	32,0	32,0 i	K. E.	—	I	
9. SO ₂	—	—	14,6	37,0	37,0 i	37,0 i	37,0 i	I	
10. CH ₄	I	—	9,4	49,0 i	49,0 i	K. E.	—	I	
	II	—	8,1	31,0	34,0	59,0	39,0 i	I	
11. CO	I	—	9,4	23,2	34,0	38,0	38,0	I	
	II	—	9,4	23,2	32,0	32,0	35,0	I	
	III	—	8,1	29,0	38,0	38,0	38,0	I	
12. SiF ₄	—	—	22,0	35,0	38,0	41,0	41,0	I	
13. Ar	II	0,7 mm	8,2	31,0	36,0	41,0	41,0	I	2. Ar-Spectr.
	IIa	0,7	13,5	25,6	38,0	45,0	47,0	II	2. " 1)
	III	—	6,7	16,0	23,2	26,8	30,0	I	2. " 2)
	IV	—	5,2	19,6	26,0	40,0	40,0	I	2. " 2)
	V	—	8,2	36,0	42,0	43,0	43,0	I	2. " "
	VIa	5 mm	16,0	17,2	17,2	17,2	17,2	II	3. " "
	VIIa	190	31,0	34,0	35,0	36,0	37,0	II	3. " "
	VIII	—	44,0	45,0	45,0	45,0	45,0	II	3. Ar-, H ₂ -Sp.

1) Zu Anfang nur H₂-, N₂-, Hg-Spectrum.

2) Zu Anfang 1. Ar-, N₂-Spectrum.

Steigerung des Magnetfeldes kein Anwachsen des Potentials mehr zur Folge hat.

Bei Wasserstoff, welchen ich in derselben Röhre bei verschiedenen Drucken beobachtete, nimmt das Potential zunächst im allgemeinen mit abnehmendem Druck ab, um dann von etwa 7 mm an plötzlich wieder zu steigen; gleichzeitig zeigt die Röhre grünes Kathodenlicht. Es scheint also, als wenn es einen günstigsten Druck giebt, bei welchem die Entladung mit einem Potential erfolgt, das einen kleinsten Wert darstellt.

Knochendöppel¹⁾ giebt eine empirische Formel, welche einen Zusammenhang zwischen dem Potentialzuwachs D im Magnetfelde M darstellt, von der Form

$$\frac{D}{M} = a + b M,$$

wo a und b positive Constanten sein sollen und b nur eine kleine Grösse, sodass in erster Annäherung D/M constant sein soll. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Quotienten D/M , soweit mir sichere Werte des Potentials aus meinen Beobachtungen vorlagen, d. h. soweit ich nicht in der Tabelle, welche zur Länge der Funkenstrecke das zugehörige Potential giebt, extrapoliren musste. Es ergiebt sich aus derselben, dass für die meisten Gase D/M in erster Annäherung constant ist, dass es bei der Entladung des Condensators dagegen abnimmt.

Dieser Regel fügen sich Jod und Cyan nicht, bei Jod wächst dieser Quotient, bei Cyan verläuft er vollkommen unregelmässig und ist sehr gross. Eine Erklärung für diese Abweichung vermag ich nicht zu geben. Die Constante a variirt von Röhre zu Röhre und hängt ausserdem vom Druck des Gases ab; die Constante b ist stets eine kleine Grösse. Zuweilen zeigt der erste der Quotienten D/M einen von den anderen abweichenden Wert, was vielleicht durch Druckänderungen infolge Absorption des Gases durch die Elektroden oder infolge Erwärmung der Röhre verursacht ist.

1) C. Knochendöppel, l. c.

Gas	$\frac{D}{M} \cdot 10^4$		Gas	$\frac{D}{M} \cdot 10^4$	
	Inductorium	Condensator		Inductorium	Condensator
1. H ₂ { I II 28,8 mm 24,1 19,7	19, 18, 21, 28, 26 10, 13, 15, 19, 18 22, 19, 16, 18, 17 16, 17, 16, 20, 20 14, 17, 25, 24, 23	— 26, 18, 15, 13, 13 — — —	8. H ₂ S 9. SO ₂ 10. CH ₄ { I II	22, 19, 20, 26, 26 22, 15, 17, 14, 14 50, 62 13, 15, 19, 24, 26	— — — 29, 22, 19
2. H ₂ { 14,4 9,5 8,2 6,1	15, 17, 20, 20, 21 12, 18, 20, 18, 19 9, 16, 19, 21, 20 11, 25, 27, 25, 24	— — — —	11. CO { I II III	12, 12, 12, 11, 11 2, 9, 9, 7, 7 5, 9, 10, 12, 12	17, 20, 18, 15, 15 17, 19, 14, 13, 13 26, 25, 19, 16, 15
3. He { VI VIII IX	7, 15, 19, 23, 22 7, 10, 10, 12, 13 16, 24, 23, 22, 23	— — —	12. SiF ₄ I II II a III IV V VI VII VIII	6, 4, 4, 6, 6 2, 2, 3, 3, 3 — — — — — 4, 4, 4, 4, 3 ^{b)} 2, 2, 2, 3, 2 ^{b)}	16, 13, 12, 10, 9 — 29, 23, 21, 18, 17 15, 20, 20, 18, 17 12, 14, 13, 12, 12 18, 17, 22, 18, 17 35, 28, 22, 18, 17 2, 1, 1, 1, 1 4, 3, 3, 3, 3 1, 1, 1, 1, 0
4. N ₂ { I II III	25, 28, 26, 27, 29 3, 6, 12, 11, 13 8, 8, 7, 9, 9	28, 24 18, 16, 18, 11, 11 11, 13, 10, 10, 10	13. Ar { I II III IV V VI VII VIII	— — — — — — — —	— — — — — — — —
5. J	5, 5, 12, 15, 18	17, 15			
6. Br	18, 13, 11, 18, 17	—			
7. Cy	58, 38, 28, 41	—			

1) Röhre zeigt Hg-Spectrum.

2) Röhre zeigt C-Spectrum.

Knochenhöppl giebt dann weiter eine Formel für den Zusammenhang zwischen Potentialzuwachs, Stärke des Magnetfeldes und dem Druck des Gases, P , von der Form

$$\frac{D}{M} = \alpha + \frac{\beta}{P},$$

wo α und β wieder positive Constante. Diese Formel sagt aus, dass D/M mit abnehmendem Druck wächst. In nachfolgender Tabelle gebe ich die Mittel der Quotienten D/M der Wasserstoffröhre, welche ich bei verschiedenen Drucken beobachtet habe. Soweit dieselben nicht durch Beobachtungsfehler getrübt sind, ergibt sich das obige Resultat.

Druck	28,8	24,1	19,7	14,4	9,5	8,2	6,1
$\frac{D}{M} \cdot 10^4$	18	18	21	19	17	19	22

V. Das Zeeman'sche Phänomen.

Bei geringen Drucken ist das Zeeman'sche Phänomen nicht gut zu erhalten, da im Magnetfelde das Licht zu sehr an Intensität verliert. Bei zu hohen Drucken werden die Linien im Magnetfeld breit und diffus, sodass man auch hier kein Zeeman'sches Phänomen beobachten kann. Am besten eignet sich ein — für jedes Gas anderer — mittlerer Druck, mit noch im Magnetfelde scharfen, schmalen und intensiven Linien. Dieser beträgt für Helium etwa 5 mm. Dies Resultat wurde auch an der roten Wasserstofflinie beobachtet, doch war mit derselben das Zeeman'sche Phänomen nicht so gut scharf ausgeprägt zu erhalten. — Vielfach erleiden die Linien im Magnetfeld eine Verbreiterung, welche an die durch Drucksteigerung verursachte erinnert. — Bei geeignetem Druck tritt das Zeeman'sche Phänomen beim Helium schon bei verhältnismässig schwachen Feldern (8000 Gauss) deutlich auf. Bei Bandenspectren war es nicht möglich, diesen Einfluss des Magnetfeldes nachzuweisen. Im Jodspectrum fanden sich Verbreiterungen.

Bei Verwendung des Inductoriums II wurden die Linien infolge der übergelassenen grösseren Energiemenge breiter, sodass das Zeeman'sche Phänomen schlechter zu beobachten war. Bei zu kleinem Inductionsapparat sind die Spectra

wiederum zu lichtschrach. Man muss deshalb ein Inductorium wählen, welches intensive und dabei doch schmale scharfe Linien liefert.

Durch das Stufengitter erschien die rote Wasserstofflinie ohne Magnetfeld stets doppelt, soweit sie nicht zu breit und verwaschen war; beide Componenten hatten nahezu gleiche Intensität. Dieselbe Erscheinung ist kürzlich von Blythswood und Allen¹⁾ beobachtet. Die gelbe Quecksilberlinie war nur doppelt, während sie, falls man eine Quecksilberbogenlampe nach Lummer benutzt, durch das Stufengitter in fünf, die gelbgrüne in sechs, die blaue in fünf und die violette in vier Componenten gespaltet wird; die grüne Linie ist nur einfach.

Im Folgenden gebe ich die Beobachtungen an den einzelnen Röhren. Die Messung der Abstände der Componenten wurde in der oben angegebenen Weise vorgenommen. Einen ungefähren Maassstab zur Umrechnung auf Wellenlängen erhält man daraus, dass der Abstand der beiden Glieder der gelben Heliumdoppellinie 1,9 Scalenteile betrug, wie sich durch wiederholte Messung ergab. — Soweit im Folgenden nicht anders bemerkt, ist stets das Inductorium I verwendet.

Bei Beobachtung parallel zu den Kraftlinien sind die Componenten circular polarisirt, die eine links, die andere rechts herum, bei Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien sind sie linear polarisirt, und zwar die mittlere senkrecht zu den beiden äusseren.

1. *Wasserstoff*, Röhre I und II. Die rote und blaue Linie zeigt nur Verbreiterung und ist meist so schwach, dass Polarisation nicht nachzuweisen ist. Senkrecht zu den Kraftlinien giebt die rote Linie bei Röhre II ein Triplet mit schwacher, partieller, linearer Polarisation.

2. *Wasserstoff* unter verschiedenem Druck in derselben Röhre. Druck 45—20 mm. Die Linien werden im Magnetfelde so schwach, dass nichts zu erkennen ist.

Druck 20—7 mm. Die Linien werden verbreitert oder zeigen ein (schlecht ausgeprägtes) Doublet (\parallel zu den K. L.) und Triplet (\perp zu den K. L.).

1) Blythswood u. Allen, Nature 65. p. 79. 1901.

Druck 7—1 mm. Die Linien verschwinden im Magnetfeld, sind noch sonst sehr lichtschwach.

3. Helium:

a) Röhre I, zu lichtschwach (Druck 0,2 mm).

b) Röhre II (Druck 0,4 mm). Bei 4000—8500 Gauss giebt die gelbe Linie ein Doublet (\parallel zu den K.L.); Polarisation. Senkrecht zu den Kraftlinien ist sie bei 4000 Gauss verbreitert und giebt bei 8000 Gauss ein schlechtes Triplet; Polarisation. Die anderen Linien sind zu lichtschwach.

c) Röhre III (Druck 0,4 mm; wahrscheinlich geringer). Die Röhre ist nur bei ganz schwachen Feldern (4000 Gauss) zu untersuchen; die gelbe Linie zeigt dann Verbreiterung und Polarisation. Bei grösseren Feldern ist sie zu lichtschwach. Die anderen Linien sind zu wenig intensiv.

d) Röhre IV (Druck 0,5 mm; wahrscheinlich geringer). Wie c).

e) Röhre V (Druck 2,7 mm). Die rote, gelbe und grüne Linie giebt (\parallel zu den K.L.) bei 8000—12000 Gauss ein Doublet; Polarisation. Bei 4000 Gauss sind sie (\perp zu den K.L.) verbreitert, bei 8000 Gauss zeigen sie ein Triplet und Polarisation.

f) Röhre VI (Druck 5,0 mm). I. Parallel zu den Kraftlinien. Die rote, gelbe, grüne, die schwächere, mehr nach dem Violett zu gelegene grüne, die blaue und violette Linie gaben ein Doublet; Polarisation. Es ist der Abstand der beiden Componenten für die gelbe und grüne Linie bei 8000 Gauss 2,0 Sct., bei 12000 Gauss 3,0 Sct., bei 16000 Gauss etwa 5 Sct., bei 20000 Gauss etwa 5,5—6 Sct. II. Senkrecht zu den Kraftlinien. Die oben erwähnten sieben Linien sind bei 4000 Gauss verbreitert und polarisirt, bei grösseren Feldern zeigen sie ein Triplet und Polarisation. Es ist der Abstand der beiden äusseren Componenten für die gelbe und grüne Linie bei 8000 Gauss 1,5 Sct., bei 12000 Gauss 2,5 Sct., bei 16000 Gauss etwa 3 Sct., bei 20000 Gauss etwa 3,5 Sct. Mit wachsendem Magnetfelde wurden die Erscheinungen immer bedeutend lichtschwächer.

g) Röhre VII (Druck 5,0 mm). I. Parallel zu den Kraftlinien. Wie bei f), doch sind die Erscheinungen nicht ganz so scharf. II. Senkrecht zu den Kraftlinien. Die rote, gelbe

und grüne Linie verhalten sich wie bei f), bei den übrigen ist nur noch Verbreiterung zu erhalten. Bei Verwendung des Inductoriums II (|| zu den K. L.) wird die Erscheinung schlechter, da die einzelnen Componenten zu breit sind. Bei der roten Linie befand sich ausserdem an der Stelle der ursprünglichen eine ganz schwache, an welcher Polarisation nicht nachzuweisen war. Es wäre möglich, dass sie von Licht herrührt, welches nicht das Magnetfeld passirt hat, doch scheint dies nach der Versuchsanordnung ausgeschlossen.

h) Röhre VIII (Druck 6,0 mm). Das Phänomen ist hier nicht mehr so gut zu verfolgen, wie bei f) und g), da die Linien in starken Magnetfeldern zu schwach und breit (diffus) werden. Bei Magnetfeldern bis zu 12000 Gauss verhalten sich die Linien angenähert wie bei den beiden vorhergehenden Röhren, doch ist die Erscheinung bei weitem nicht so scharf ausgeprägt.

i) Röhre IX (Druck 6,2 mm). Für diese Röhre gilt im verstärkten Maasse das unter h) erwähnte.

4. *Stickstoff*, Röhre I. Es ist kein Einfluss des Magnetfeldes zu finden, auch nicht bei Verwendung des Inductoriums II. Das Spectrum ist sehr lichtschwach.

5. *Jod*. Parallel zu den Kraftlinien zeigen die stärksten grünen Linien ein Doublet und Polarisation, senkrecht dazu sind fünf Linien im Gelbgrün und Grün verbreitert und zum Teil polarisirt. Bei Verwendung von Inductorium II sind die Linien im Magnetfeld zu breit und schwach.

6. *Brom*, 7. *Cyan*, 8. *Schwefelwasserstoff*, 9. *Schwefeltrioxyd*, 10. *Methan*, 11. *Kohlenoxyd* sind sämtlich zu lichtschwach.

12. *Siliciumfluorid*. Es ist mit Sicherheit nichts zu constatiren.

13. *Argon*.

I. *Die drei Argonspectra*. Das erste Argonspectrum (Röhre I), ist zu lichtschwach, beim zweiten Spectrum (Röhre IIa, III, IV und Va) werden die Linien sofort breit und diffus, beim dritten (Röhre VIa, VIIa, VIII) sind die Linien so schwach im Verhältniss zu dem intensiven continuirlichen Grund, dass man nur letzteren im Stufengitter wahrnimmt.

II. *Kohlenspectrum* (Röhre VII). Es sind im Stufengitter keine scharfen Linien zu erhalten.

III. *Quecksilberspectrum* (Röhre VI). Die gelbe, grüne und violette Linie geben (\parallel zu den K. L.) ein Doublet; Polarisation. Senkrecht zu den Kraftlinien ist die gelbe Linie verbreitert, die grüne liefert ein Triplet; Polarisation. Bei Verwendung des Condensators (Röhre VIIa) sind die Linien schon ausserhalb des Magnetfeldes zu breit. Dies beweist wieder, dass man eine geeignete Entladung wählen muss, wenn man das Zeeman'sche Phänomen bei Gasen erhalten will. Bei Condensatorentladung sind die Linien meist schon so breit, dass sie das ganze Gesichtsfeld ausfüllen, oder aber sie werden im Magnetfeld breit und diffus. Darum war auch beim Argon kein Zeeman'sches Phänomen zu erhalten.

Resultate.

Die Gasspectra erleiden im Magnetfeld Aenderungen, sowohl (hauptsächlich) an Intensität, wie auch in ihrem Aussehen. Linienspectra erleiden meist nur geringere Intensitätsänderungen, Bandenspectra werden fast stets durch das Quecksilberspectrum verdrängt. Diese Aenderungen werden hervorgerufen durch das Anwachsen des Widerstandes der Gase im Magnetfeld. Die dafür von Knochendöppel aufgestellten Formeln werden bestätigt. Bei der Entladung des Condensators nähert sich das Potential im Magnetfeld einer Grenze. Das Zeeman'sche Phänomen ist bei den meisten Gasen sehr schwer (Wasserstoff und Jod) oder gar nicht zu beobachten. Helium zeigt es dagegen in ausgezeichneter Weise, namentlich in Feldern von 8000—12000 Gauss, wenn man ein geeignetes Inductorium verwendet und den Druck des Gases in geeigneter Weise wählt. Auch Quecksilber in Geissleröhren liefert ein gutes Zeeman'sches Phänomen, wenn auch nicht so scharf ausgeprägt, wie unter günstigen Bedingungen beim Helium.

Bei den Versuchen wurde ich von den Herren cand. Wallstabe und Schmiederjost unterstützt. Zum Schluss sei mir noch gestattet, Hrn. Hauswaldt für die liebenswürdige Ueberlassung des Stufengitters, sowie Hrn. Prof. Dr. Dorn für seine freundliche Hülfe meinen Dank auszusprechen.

Halle a/S., den 20. März 1902.

(Eingegangen 16. April 1902.)

10. *Photographie der ultraroten Spectren der Erdalkalimetalle;*
von Hans Lehmann.

Vorliegende Arbeit schliesst sich an die vor einem Jahre in den Annalen der Physik erschienene über die ultraroten Spectren der Alkalimetalle¹⁾ eng an, indem sie nur die weitere Verarbeitung des bei den damaligen Untersuchungen gewonnenen Materiales vorstellt.

Bezüglich der einschlägigen Literatur, der photochemischen Präparation der ultrarot-empfindlichen Platten, der Lichtquelle, der Strahlenfilter und des Gitterspectralapparates, und endlich der Messmethode und der Berechnung der Wellenlängen muss auf die frühere Abhandlung verwiesen werden. Ferner sei hier gleich auf die Taf. II der veröffentlichten Arbeit verwiesen, in der sich die Figg. 3—6 auf vorliegende Abhandlung beziehen. Demnach erübrigt es nur noch, die Resultate der Berechnungen der Wellenlängen und die sich daran knüpfenden Ergebnisse für die Gesetzmässigkeit der Spectren zu erörtern.

Wie in der früheren Abhandlung sind die Resultate in Tabellen zusammengestellt.

Die erste Columnne enthält die Wellenlängen bis zum Anschluss an die von den Herren Kayser und Runge gemessenen Linien.

In der zweiten Columnne sind die nach den Photographien geschätzten Intensitäten der Linien verzeichnet, wobei zur Bezeichnung der stärksten Intensität die Zahl 1, zur Bezeichnung der schwächsten die Zahl 4 gewählt wurde. Die Sensibilisationscurve der benutzten Platten ist bei der Schätzung möglichst berücksichtigt worden.

Die dritte Columnne enthält die Fehler der einzelnen Messungen der ultraroten Linien, diese Werte sind aus den mittleren Messungsfehlern der zum Vergleich benutzten blauen Eisenlinien II. Ordnung durch Multiplication mit 2, oder bei Uebereinanderphotographiren der II. und III. Ordnung durch Multiplication mit $\frac{3}{2}$ abgeleitet.

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 638. 1901.

In den folgenden Columnen sind die Resultate früherer Untersuchungen über ultrarote Linienspectren zum Vergleich herangezogen worden.

Dabei kommen bezüglich der Photographie die Forschungen Abney's¹⁾ in Betracht.

In der nächsten Columnne sind die auf phosphorographischem Wege erhaltenen Resultate H. Becquerel's²⁾ verzeichnet.

Die nächste Columnne enthält die Resultate der vorzüglichen Untersuchung von P. Lewis³⁾ im ultraroten Energiespectrum.

Die letzte Columnne giebt die von den Herren Kayser und Runge⁴⁾ mit Hülfe ihrer Seriengleichungen berechneten Linien an, welche den hier beobachteten entsprechen.

I. Calcium.⁴⁾

λ	J	F	Abney	Becquerel	Lewis	Ber.	Sonne
—	—	—	—	—	—	1220	—
—	—	—	—	Band von 888	—	1187	—
—	—	—	—	bis 883	—	1180	866,14
866,210	2	0,038	860	Band von 876	866,20	—	854,18
854,308	1		850	bis 858	854,19	—	849,70
849,920	3		—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	766,34	—	—
761,234	4 <i>u</i> ⁵⁾	0,044	—	—	—	—	—
760,074	4 <i>u</i>		—	—	—	—	—
732,295	2	0,005	—	—	—	—	—
719,983	1		—	—	—	—	—
714,645	3		—	—	—	—	—
683,350	4	0,005	—	—	—	—	—
678,285	4		—	—	—	—	—
676,702	1	0,018	—	—	—	—	—
671,447	3		—	—	—	—	—
676,698	2		—	—	—	—	—
657,193	2	0,056	—	—	—	—	—
650,802	3	0,018	—	—	—	—	—

1) W. Abney, Phil. Mag. (5) 7. p. 313. 1879; Proc. Roy. Soc. 32. p. 413. 1881.

2) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 30. p. 45. 1883.

3) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. 2. Nr. 2. 1895.

4) Vgl. Taf. II, Fig. 3.

5) *u* = unscharf nach beiden Seiten.

Das Calciumspectrum wurde durch Verdampfen von Carbonat oder Chlorid im galvanischen Bogen erzeugt. Die Expositionszeit betrug bis zu 30 Min.

Die intensiven Linien bei 866 und 854 hat zuerst Abney photographirt, giebt ihre Wellenlängen aber nur ungefähr an. Auch Becquerel scheint diese Linien phosphorographisch beobachtet zu haben, denn das von ihm gemessene Band von 876—858 entspricht wohl den beiden Linien. Ausserdem hat Becquerel noch ein Band von 888 bis 883 gefunden, das ausser ihm niemand weiter beobachtete.

Die Wellenlänge 854,308 stimmt mit der von P. Lewis berechneten anscheinend nicht gut überein. Aus der Zeichnung seiner Energiecurve folgt aber, dass die intensiven Linien bei seiner Versuchsanordnung 3—4 μ breit waren, und demnach die Abweichungen der hier gefundenen von seinen Werten innerhalb dieser Breite liegen.

Dieser Forscher hat noch eine ziemlich intensive Calciumlinie bei 766,34 μ beobachtet, welche ich weder optisch noch photographisch im Calciumspectrum entdecken konnte. Selbst Aufnahmen dieser Gegend des Spectrums in der III. Ordnung waren erfolglos, die eine eventuelle Trennung dieser Linie von dem immer mit erscheinenden K_a herbeiführen sollte.

Die folgenden Linien des Calciumspectrum sind sämtlich bisher noch nicht beobachtet worden, soviel mir bekannt ist.

Aufnahmen des ultraroten Sonnenspectrum über dem Calciumspectrum gleicher Ordnung¹⁾ machen es sehr wahrscheinlich, dass die drei Calciumlinien bei 866, 854 und 849 μ mit den starken Sonnenlinien X_I , X_{II} , X_{III} coincidiren.

Auch ist auf diesen Aufnahmen zu erkennen, dass die Intensitätsverhältnisse genannter Linien in beiden Spectren dieselben sind. Abney giebt für X_I , X_{II} und X_{III} in seinem Verzeichnis das Intensitätsverhältnis 5:5:5 an, wobei er mit 5 die grösste Intensität ausdrückt. Die von Abney gemessenen Wellenlängen der Sonnenlinien stimmen allerdings mit den hier beobachteten nicht gut überein. Indessen ist hier zu berücksichtigen, dass die Angaben Abney's sich auf das Ångström'sche System beziehen, während den zur vorliegen-

1) Vgl. Taf. II, Fig. 4.

den Messung benutzten Eisenlinien das Bell'sche System zu Grunde liegt.

Mit Hülfe der von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Seriengleichungen kann nur ein Calciumtriplet bei etwa 1200μ berechnet werden, das bisher noch niemand fand.

Bekanntlich finden sich in den Spectren der Elemente der II. Mendeleejeff'schen Gruppe Triplete. Auch aus den hier gefundenen Linien kann man Triplete ausscheiden, die sich jedoch nicht in bekannte Serien einreihen lassen.

Das erste Triplet wird gebildet durch die Linien

$$\left. \begin{array}{l} 866,210 \\ 854,308 \\ 849,920 \end{array} \right\} \text{ mit den Schwingungsdifferenzen } \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = 1608,4 \\ \nu_2 = 604,3 \end{array} \right\} \nu_1/\nu_2 = 2,66.$$

Das zweite Triplet besteht aus den Linien

$$\left. \begin{array}{l} 732,295 \\ 719,983 \\ 714,648 \end{array} \right\} \text{ mit den Schwingungsdifferenzen } \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = 2335,2 \\ \nu_2 = 1037,4 \end{array} \right\} \nu_1/\nu_2 = 2,25.$$

Dazwischen liegt noch ein Paar nach beiden Seiten unscharfer Linien:

$$\left. \begin{array}{l} 761,234 \\ 760,074 \end{array} \right\} \text{ mit der Schwingungsdifferenz } \nu = 200,5.$$

Die Quotienten der Schwingungsdifferenzen dieser Triplete sind $\nu_1/\nu_2 = 2,66$ bez. $2,25$, während dieser Quotient nach den Untersuchungen von Kayser und Runge für die Triplete der beiden Nebenserien gleich $2,03$ bez. $1,97$ ist. Genannte Forscher haben aber im sichtbaren Calciumspectrum Triplete gefunden, für welche dieser Quotient ebenfalls abweicht. Er beträgt für diese Triplete, welche sich nicht in die Serien einreihen liessen, $2,03$, $1,57$ und $1,54$.

Ordnet man diese Triplete mit den hier neu gefundenen nach Wellenlängen, so ergibt sich folgende Reihe:

Triplet bei $\lambda =$	$\nu_1/\nu_2 =$	Triplet bei $\lambda =$	$\nu_1/\nu_2 =$
860	2,66	482	1,54
730	2,25	458	1,57
560	1,57	430	2,03
526	1,54	409	1,54

Diese Reihe enthält anscheinend eine Serie von Tripleten, für welche die Quotienten der Schwingungsdifferenzen mit zunehmender Schwingungszahl oder mit abnehmender Wellenlänge abnehmen. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit findet sich wieder bei den Doppellinien der Hauptserien der Alkalien, bei welchen die Schwingungsdifferenzen mit der Wellenlänge abnehmen. Es ist wahrscheinlich, dass sich aus der Reihe genannter Triplete heraus die noch fehlende Hauptserie des Calciumspectrums bilden lässt.

 II. Strontium.¹⁾

λ	J	F	Becquerel	Lewis	Ber.	Anschluss an K. u. R.	Δ
Spuren	—	—	1098	1032,68	1409	—	—
—	—	—	1003	1091,16	1335	—	—
—	—	—	—	—	1302	—	—
—	—	—	961	—	—	—	—
—	—	—	870	—	—	—	—
725,444	3	0,024	—	—	—	—	—
723,210	3		—	—	—	—	—
716,802	3		—	—	—	—	—
707,034	2		—	—	—	—	—
689,337	3	0,006	—	—	—	—	—
688,069	1		—	—	—	—	—
679,219	1	0,039	—	—	—	—	—
675,421	4	0,057	—	—	—	—	—
670,810	4		—	—	—	—	—
664,405	3	0,024	—	—	—	—	—
661,692	3		—	—	—	—	—
655,019	3	0,006	—	—	—	655,053	—0,284
654,627	4		—	—	—	—	—
650,407	1		—	—	—	650,417	—0,010

Zur Erzeugung des Strontiumspectrums wurde meist Carbonat verwandt.

P. Lewis und Becquerel haben bei etwa 1100 μ zwei Strontiumlinien gefunden. An dieser Stelle waren auf der photographischen Platte nur zwei schwache Schatten zu erkennen, die jedoch nicht messbar waren. Becquerel giebt in seiner Liste noch zwei Strontiumlinien bei 961 und 870 μ

1) Vgl. Taf. II, Fig. 5.

an. Diese Linien wurden bereits von P. Lewis erfolglos gesucht, auch ich habe sie nicht finden können, obwohl die Platten für diese Spectralgegend eine relativ hohe Empfindlichkeit besitzen.

Für die Gesetzmässigkeit des Strontiumspectrum ergibt sich folgende Betrachtung. Drei der hier gefundenen stärksten Linien bilden ein Triplet, welches dieselben Schwingungsdifferenzen aufweist, wie die Triplets der bekannten Nebenserie, die im Mittel 394,0 bez. 185,9 betragen. Dieses Triplet ist:

$$\left. \begin{array}{l} 707,089 \\ 688,069 \\ 679,219 \end{array} \right\} \text{ mit den Schwingungsdifferenzen } \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = 389,8 \\ \nu_2 = 189,4 \end{array} \right\} \nu_1 / \nu_2 = 2,06.$$

In beistehender Figur ist nach Kayser und Runge aufgezeichnet, wie sich die homologen Serien der Gruppe Mg, Ca, Sr von einem Element zum anderen verschieben. Dabei

λ	800	700	600	500	400	300	250	200	150	100	50	25	10	5	2	1
ν	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Mg																
Ca																
Sr																

Triplet bei 707 $\mu\mu$

Triplet bei 444 $\mu\mu$

ist von jedem Triplet der besseren Uebersicht wegen immer nur die Linie grösster Wellenlänge eingetragen, und zwar proportional ihrer Schwingungszahl. Die ersten Nebenserien sind durch *starke*, die zweiten durch schwache Striche dargestellt.

Ein Blick auf diese Figur lehrt nun, dass oben genannte Linien das erste Triplet mit der Ordnungszahl $n = 3$ einer zweiten, bisher noch unbekannten Nebenserie bilden. Das zweite Triplet mit der Ordnungszahl $n = 4$ dieser Serie wird gebildet durch die von den Herren Kayser und Runge gemessenen Linien:

$$\left. \begin{array}{l} 443,822 \\ 436,187 \\ 432,660 \end{array} \right\} \text{ mit den Schwingungsdifferenzen } \left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = 394,4 \\ \nu_2 = 186,9 \end{array} \right\} \nu_1 / \nu_2 = 2,11.$$

Hier scheint die Serie abzubrechen, wenigstens gelang es mir nicht, aus weiteren bekannten, nicht in die erste Nebenserie aufgenommenen Linien die neue Serie zu erweitern.

Gleichwohl aber kann man die Gleichungen der neuen Nebenserie aufstellen. Sie lauten für die drei Componenten der Triplete:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31226 - 120300 n^{-2} - 301000 n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31618 - 120300 n^{-2} - 301000 n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31806 - 120300 n^{-2} - 301000 n^{-4}.$$

Hierin ist $n = 3$ und 4 zu setzen.

Die Constanten dieser Seriengleichung folgen recht gut der Gesetzmässigkeit, welche die Constanten der Elementgruppe Mg, Ca, Sr zeigen, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

	I. Nebenserie			II. Nebenserie		
	A	B	C	A	B	C
Mg	39 796	130 398	1 432 090	39 837	125 471	518 781
Ca	33 920	123 547	961 696	34 041	120 498	346 097
Sr	31 031	122 328	837 473	31 226	120 300	301 000

Ausser dem Linienspectrum besitzt das Strontium noch ein sich über das Linienspectrum lagerndes Bandenspectrum¹⁾, dessen scharfe Kanten nach der Seite der grösseren Wellenlängen liegen. Folgende Tabelle giebt die Wellenlängen dieser Kanten an.

	λ	Berechnet	Δ
k_0	688,069	} Zur Berechnung der Constanten benutzt	—
k_1	673,942		—
k_2	662,589	660,8	+ 1,8
k_3	648,225	648,2	± 0,0
k_4	636,316	} Zur Berechnung der Constanten benutzt	—
k_5	624,237		—
		625,1	- 0,9

Bekanntlich lässt sich die Schwingungszahl der Kanten eines Bandenspectrums durch folgende Gleichung darstellen:

$$a_i = a_0 + \alpha \cdot i + \beta i^2,$$

worin hier $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ist. Die numerischen Werte der Constanten ergaben sich zu

$$10^8 \lambda^{-1} = a_i = 145340 + 3055 i - 25 i^2.$$

1) Vgl. Taf. II, Fig. 5.

III. Baryum.¹⁾

λ	J	F	λ	J	F
892,104	3	0,038	742,096	3	0,080
886,850	4		741,651	2	
880,622	4		739,528	3	
865,938	4	0,032	739,061	1	0,080
858,570	4		737,718	3	
856,392	1		737,305	3	
851,824	4		735,714	4	
832,826	4	0,050	732,528	4	0,080
828,908	3		728,292	3	
826,994	4		728,025	1	
821,298	1		722,992	3	
816,416	3	0,030	722,728	1	0,080
815,220	3		721,096	3	
812,260	4		720,584	3	
809,760	4		719,799	3	
807,774	4		719,452	2	
806,336	4		715,651	3	
802,108	3		713,312	2	
798,452	3		712,396	3	
796,170	3		712,085	1	
794,124	3		710,871	2	
791,264	3	0,016	708,876	2	0,036
790,628	1		706,872	3	
787,888	3		706,128	1	
774,216	3		704,958	3	
780,096	4	0,052	703,909	4	0,060
778,238	1		703,092	4	
776,990	4		698,837	4	
775,424	3		698,497	3	
772,504	4		696,541	4	
771,006	2		696,163	3	
			694,156	3	
770,659	3	0,038	692,788	3	0,060
769,465	4				
767,281	1		687,390	3	
766,845	4		686,664	2	
764,457	1		686,130	4	
763,815	2		685,626	3	
763,353	3		684,140	3	
761,136	3		683,184	3	
758,863	3		682,626	4	
748,992	3		680,981	3	
748,531	2				
746,176	3				
745,723	2				

1) Vgl. Taf. II, Fig. 6.

Bei Erzeugung des Baryumspectrums wurde Chlorid dem Carbonat vorgezogen. Die Expositionszeit für die Linien längster Wellen betrug bis zu 40 Min.

Das Baryumspectrum ist ausserordentlich linienreich. Schon die Herren Kayser und Runge hatten bei ihren Untersuchungen bis zur Wellenlänge 667μ 85 neue Baryumlinien gefunden, an die sich bis weit ins Ultrarot die in vorliegender Arbeit 85 weiteren neuen Linien schliessen.

Die starken Linien des roten Baryumspectrums sind so intensiv, dass ich die Linie bei 821μ noch mit dem Fernrohr habe messen können.

Betrachtungen über die Gesetzmässigkeit des Baryumspectrums haben noch zu keinem definitiven Resultate geführt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Nach den in diesen Annalen¹⁾ beschriebenen Methoden wurden im Ultrarot und äussersten Rot photographirt, gemessen und berechnet 13 neue Calciumlinien, 12 neue Strontiumlinien und 85 neue Baryumlinien.

2. Für die Gesetzmässigkeit der Spectren ergab sich beim Calcium analog den Hauptserien der Spectren der Alkalien eine Reihe von Tripleten, deren Quotienten der Schwingungsdifferenzen mit der Wellenlänge abnehmen.

3. Beim Strontium wurde die zweite Nebenserie gefunden und ihre Gleichung aufgestellt.

München, April 1902.

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 638. 1901.

(Eingegangen 29. April 1902.)

**11. Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe;
von Karl Schaum und Friedrich Schoenbeck.**

I. Die Metastabilitätsgrenze. Das S-förmige (zwischen den Scheitelpunkten gelegene) Stück der Thomson-van der Waals'schen Curve für den Uebergang dampfförmig-flüssig entspricht bekanntlich nichtrealisirbaren, *labilen* Zuständen; die auf beiden Seiten angrenzenden bis zu den Inhomogenitätspunkten reichenden Curvenstücke repräsentiren Gebiete, innerhalb welcher sich der Körper nicht in dem für die gegebenen Verhältnisse beständigsten, sondern in einem an freier Energie reicheren *metastabilen*¹⁾ Zustand befindet. Solche metastabile Zustände lassen sich natürlich nur bei Abwesenheit jeglicher Spur einer beständigeren Phase des betreffenden Stoffes erhalten; aber selbst unter dieser Bedingung ist es keineswegs immer möglich, die *Metastabilitätsgrenze*, d. h. den einem der Scheitelpunkte entsprechenden Zustand zu erreichen, bei welchem *spontane* Umwandlung eintreten müsste; denn eine solche wird auch innerhalb des eigentlichen metastabilen Gebietes durch mancherlei Umstände erzwungen; beispielsweise werden unterkühlte Dämpfe durch Elektronen, durch Staubpartikel etc. zur Condensation gebracht.²⁾

Ostwald³⁾ nimmt an, dass für den Uebergang flüssig- (oder gelöst)-fest ganz analoge Verhältnisse bestehen, dass also z. B. der Schmelzfluss eines Körpers sich zwischen dem Gefrierpunkt und einer tiefer gelegenen Temperatur im metastabilen Gebiet befinde, bei weiterer Abkühlung aber in einen labilen Zustand gelange und alsdann spontan krystallisiren

1) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 302. 1897. Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2. (2) p. 349. 773. 1897—99.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887; R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890; F. Richarz, Wied. Ann. 59. p. 593. 1896; W. Lemme, Inaug.-Diss. Greifswald 1901.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 301. 1897; Lehrb. d. allg. Chemie 2. (2) p. 291. 394. 1897.

müsse. Hier sind aber die Umstände, welche die Metastabilität aufheben, noch viel mannigfaltiger, als bei den unterkühlten Dämpfen. So lässt sich beispielsweise Benzophenon bei ca. 46° , d. h. 2° unterhalb seines Gefrierpunktes bei völliger Keimfreiheit durch mechanische Einflüsse zur Krystallisation zwingen, auch krystallisiert es häufig in völliger Ruhe bei Temperaturen von $40-42^{\circ}$ ¹⁾; andererseits haben unsere neueren Versuche gezeigt, dass bisweilen sogar bei -80° noch keine Krystallbildung eintritt, sodass sich manche Proben durch unsere gebräuchlichen Kältemischungen nicht zum Krystallisiren bringen lassen.

Die *Metastabilitätsgrenze* für Schmelzflüsse ist also nicht nur von der Natur der Stoffe, sowie vom Druck, sondern auch von mancherlei anderen Umständen abhängig, deren Aufklärung noch aussteht.

II. *Methoden der Unterkühlung.* Es ist nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse, die günstigsten Bedingungen für eine möglichst starke und andauernde Unterkühlung von Schmelzflüssen festzustellen. Trotzdem, wie bereits gesagt wurde, die meisten Umstände, welche eine Verschiebung der Metastabilitätsgrenze herbeiführen, uns noch unbekannt sind, lassen sich doch einige allgemeine Gesichtspunkte gewinnen. Allerdings ist zu beachten, dass ebenso, wie die Neigung zur Unterkühlung für die einzelnen Stoffe ausserordentlich variirt, auch keineswegs die günstigsten Bedingungen für alle Schmelzflüsse die nämlichen sein werden; doch darf man aus der Fülle der älteren und neueren Beobachtungen als besonders geeignete Umstände für die Unterkühlung die folgenden ansehen:

1. *Geringe Substanzmenge* und *geringe Berührungsfläche* mit dem angrenzenden System; die freiwillige Krystallisation beginnt meist (wenn nicht immer) an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gefäss, oder an festen Partikelchen, welche sich in dem Schmelzfluss befinden. Bisweilen lässt sich beobachten, dass bei Wiederholung des Versuches die Krystallisation von der nämlichen Stelle ausgeht, wie vorher.

2. *Möglichste Ruhe*; dass durch Erschütterung leicht Krystallisation herbeigeführt wird, ist bekannt; es ist aber zu be-

1) K. Schaum, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 722. 1898.

achten, dass durch die Erschütterung die Berührungsfläche zwischen Schmelzfluss und Gefäss geändert wird (vgl. 1).

3. *Langsame Abkühlung*; bei plötzlichem Temperaturwechsel erstarren viele Schmelzen äusserst leicht; vielleicht spielt die Convection hierbei eine Rolle (vgl. 2). Aber nicht bei allen Substanzen ist langsames Abkühlen der Unterkühlung günstig.¹⁾

Während sich diese Forderungen im allgemeinen leicht erfüllen lassen, kann man die das metastabile Gebiet einengenden „kritischen Stellen“ der Gefässwände nicht a priori meiden; es ist aber die Frage, ob diese „kritischen Stellen“ nicht etwa durch irgend welche Kunstgriffe unschädlich zu machen sind; und das scheint in der That — wenn auch nur in beschränktem Umfang — der Fall zu sein.

III. *Versuche mit Benzophenon*. Die meisten unserer Versuche wurden mit *Benzophenon* angestellt, einmal, weil die Neigung zur Unterkühlung bei diesem Stoff eine mittlere ist, und weil ferner die metastabile krystallisirte Form des *monotrop-dimorphen* Körpers sich nur ziemlich schwierig herstellen lässt, und bei früheren Versuchen auffällige Beobachtungen über ihre Bildungsweise und ihr Verhalten gemacht worden waren.²⁾

Eine grössere Anzahl von Reagensgläsern wurde nach sorgfältigem Reinigen (Ausblasen mit Wasserdampf etc.) mit ca. 0,5 cm³ geschmolzenen Benzophenons versehen und dann zugeschmolzen. Die Gefässe wurden mittels Gummibandes auf Cylinder von starkem Drahtnetz befestigt und gänzlich in das Wasser des Thermostaten eingetaucht. Das Erkalten geschah nach dem Abdrehen der Heizflammen im Thermostaten selbst; als Kältemischung wurde — da in Eis-Kochsalz meist noch keine Krystallisation der unterkühlten Proben eintrat — vornehmlich Aether-Kohlendioxyd verwendet; bisweilen trat schon beim Einstellen in diese Mischung, gewöhnlich aber erst nach dem Herausnehmen aus derselben Krystallbildung ein. Ob die stabile rhombische Form (Schmelzpunkt 48°) oder die metastabile monokline Modification (Schmelzpunkt 28°) entstanden war, konnte leicht aus dem Krystallhabitus erkannt

1) Vgl. die Beobachtungen von O. Bachmetjew, *Phys. Zeitschr.* 3. p. 195. 1902.

2) Th. Zincke, *Lieb. Ann.* 159. p. 379. 1871; K. Schaum, *Lieb. Ann.* 300. p. 214. 1898.

werden, wurde aber der Sicherheit halber stets noch durch Schmelzpunktscontrolle festgestellt.

Im allgemeinen zeigt jedes Gefäss ein bestimmtes Verhalten; ein Teil der Proben hat grosse, ein anderer eine sehr geringe, ein dritter eine mittlere Neigung zur Unterkühlung bez. zur Bildung der metastabilen Form; doch ändert bisweilen ein Gefäss während der Versuchsreihe seinen Charakter. In den folgenden Tabellen (vgl. p. 656 u. 657) sind einige unserer Beobachtungen dem Gesamtergebnis nach verzeichnet.¹⁾

Die Schlüsse, welche wir zunächst aus diesen Resultaten ziehen, sind folgende:

Die Unterkühlung wird begünstigt a) durch *hohes Erhitzen* des Schmelzflusses über den Gefrierpunkt in *sehr erheblichem* Grad; b) durch die *längere Dauer des Erhitzens* in *erheblichem* Grad; c) durch die *Häufigkeit der Schmelzungen* in *geringerem* Grad; d) durch die *Anwesenheit von Beimischungen* (Alkohol) in *beträchtlichem* Grad, falls die Erhitzungstemperatur eine niedrige war. Die Substanz war bei den Reihen 4—6 nicht im Vacuum getrocknet und enthielt daher noch Spuren der Mutterlauge.

Die starken Schwankungen in den Versuchsergebnissen, wie sie in Reihe 1 und 2 auftreten, sind zum grössten Teil jedenfalls auf die beim Einführen in die Kältemischung etc. unvermeidlichen Erschütterungen und die damit verbundenen Aenderungen der Grenzschicht (vgl. 1. p. 653) zurückzuführen.

Die unter a) bis c) angegebenen Einwirkungen können nun die Unterkühlung durch zwei verschiedene Aenderungen des Systems begünstigen: 1. durch die *Vernichtung der „kritischen Stellen“*, 2. durch eine *Aenderung der Eigenschaften des Körpers selbst*.

Da in manchen Gefässen die Unterkühlung bereits nach wenigen Schmelzungen auftritt, während sie in anderen selbst nach häufigem Erhitzen auf hohe Temperatur nicht zu erreichen ist, wird durch jene Einwirkungen ohne Zweifel eine teilweise Vernichtung der kritischen Stellen stattfinden. Da aber andererseits häufig in solchen Gefässen, deren Inhalt grosse Neigung zur Unterkühlung zeigt, durch Erschütterung oder durch Ein-

1) Vgl. F. Schoenbeck, Inaug.-Diss. Marburg 1901.

Tabelle I.

Reines Benzophenon.

Versuch:				Metastabil		
Reihe 1.	Zahl	Unter-	Stabil:	unbe-	be-	sehr be-
Erhitzung:	der	kühlt:		ständig:	ständig:	ständig:
15 Min.	Gefäße:					
auf 50—52°.						
I.	20	2	2	—	—	—
II.	20	2	2	—	—	—
III.	20	1	1	—	—	—
IV.	20	3	3	—	—	—
V.	20	2	2	—	—	—
VI.	20	3	3	—	—	—
VII.	20	6	6	—	—	—
VIII.	20	2	2	—	—	—
IX.	20	6	5	1	—	—
X.	20	5	4	1	—	—
XI.	20	3	3	—	—	—
XII.	20	6	5	1	—	—
XIII.	20	3	1	2	—	—

Reihe 2.
Erhitzung:
3 Stunden
auf 50—52°.

I.	20	17	16	—	—	—
II.	19	7(+1)*	8	—	—	—
III.	20	9	6	3	—	—
IV.	20	16	14	2	—	—
V.	20	8	7	1	—	—
VI.	20	8	7	1	—	—
VII.	20	10	9	1	—	—

Reihe 3.
Erhitzung:
15 Min.
auf 100°.

I.	40	40	25	12	1	2
II.	37	36	22	13	1	(2)*
III.	35	35	25	—	6	4(+2)*

*) Vom vorhergehenden Versuch in diesem Zustand.

NB. Manche der Gefäße sind beim Schmelzen gesprungen und mussten beseitigt werden.

Tabelle II.

Benzophenon mit geringem Alkoholgehalt.

Versuch:				Metastabil		
Reihe 4.	Zahl	Unter-	Stabil:	unbe-	be-	sehr be-
Erhitzung:	der	kühlt:		ständig:	ständig:	ständig:
15 Min.	Gefäße:					
auf 50—52°.						
I.	20	5	5	—	—	—
II.	20	7	5	—	1	1
III.	19	8	6	—	2	(1)*
IV.	17	7	3	—	4	—
V.	20	10	7	1	2	—
VI.	20	13	8	—	2	1
VII.	17	11 (+2)*	8	—	3	1 (+1)*
VIII.	18	14 (+1)*	8	—	3	2 (+1)*
IX.	17	13 (+1)*	9	—	1	2 (+2)*
X.	16	12 (+1)*	9	—	4	(3)*
XI.	18	17	14	—	1	1 (+2)*
XII.	15	14 (+1)*	13	—	2	(3)*

Reihe 5.
Erhitzung:
3 Stunden
auf 50—52°.

I.	20	9	6	2	1	—
II.	—	13	12	—	—	—
III.	19	13 (+1)*	8	2	1	3
IV.	17	17	15	—	2	(8)*
V.	19	13	10	2	—	1

Reihe 6.
Erhitzung:
15 Min.
auf 100°.

I.	40	38	21	5	4	8
II.	32	32	18	3	7	4 (+7)*

*) Vom vorhergehenden Versuch in diesem Zustand.

NB. Manche der Gefäße sind beim Schmelzen gesprungen und mussten beseitigt werden.

führen von Fremdkörpern (Sand etc.) keine Krystallisation zu erzielen ist, muss man annehmen, dass auch eine Veränderung der Eigenschaften des Körpers selbst eingetreten ist, welche den Schmelzfluss gegen kritische Stellen widerstandsfähiger macht. In besonders hohem Grade scheint dies bei dem alkoholhaltigen Benzophenon der Fall zu sein. Die Empfindlichkeit unterkühlter Schmelzflüsse gegen kritische Stellen scheint bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum zu haben.¹⁾ Dieses Gebiet muss man bei der Unterkühlung rasch überschreiten.

O. Lehmann²⁾ hat die Ansicht ausgesprochen, „dass auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefässes noch eine Schicht fester Substanz von nur molecularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt nötig ist“. Diese auch aus theoretischen Gründen schwer zu motivierende Auffassung hat in Anbetracht der Thatsache, dass die Krystallisationstemperatur für frisch geschmolzene Substanz in fast jedem Gefäss eine andere ist, wenig Wahrscheinlichkeit.

Wir möchten die Schlüsse aus unseren Unterkühlungsversuchen in folgende Form fassen:

Durch längeres hohes Erhitzen werden 1. die das metastabile Gebiet einengenden kritischen Stellen in der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und angrenzendem System in erheblichem Maasse unschädlich gemacht; 2. die Eigenschaften des geschmolzenen Benzophenons in einem die Unterkühlung begünstigenden Sinne verändert.

IV. *Das amorphe Benzophenon.* Bisweilen lässt sich der Schmelzfluss des Benzophenons auf die Temperatur des Aether-Kohlendioxydgemisches abkühlen, ohne dass Krystallisation eintritt. Es bildet alsdann eine starre Masse von beträchtlicher Härte; bei dem Erstarren in der Kältemischung reisst es sich zum Teil von den Gefässwänden los und erhält zahlreiche Risse; diese Vorgänge sind von lebhaftem Geräusch begleitet. Man sieht am Benzophenon also leicht, wie ein chemisches Individuum continuirlich in den amorphen „festen“ Zustand übergehen kann und wie wenig zweckmässig die übliche Teilung der Aggregatzustände in „Fest“, „Flüssig“ und „Gasförmig“

1) Vgl. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 441. 1898.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 659. 1900.

ist. Viel zweckmässiger, auch mit Rücksicht auf die flüssigen Krystalle, erscheint die Trennung: „Krystallisirt“, „Amorph“ und „Gasförmig“.¹)

V. *Bildung und Beständigkeit der metastabilen Modification des Benzophenons.* Nach einem bekannten Satz von Ostwald²) müsste aus dem Schmelzfluss zunächst stets die metastabile Form entstehen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall; vielmehr krystallisirt aus frischgeschmolzenem Benzophenon fast immer die stabile Modification. Aehnliche Ausnahmen von dem Satz vom Erstauftreten der unbeständigsten Form finden sich beim Hexachlorketodihydrobenzol, Menthol, Dinitrochlorbenzol, Triphenylmethan³) sowie auch beim Schwefel.⁴) Die von Ostwald betonte Erklärungsmöglichkeit, dass sich zunächst die metastabile Form bilde, aber schnell von der stabilen aufgezehrt werde, ist bei der grossen Wachstumsgeschwindigkeit mancher Formen gegenüber der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit derselben nicht immer anwendbar. Unseres Erachtens sind die Ausnahmen von der Ostwald'schen Regel folgendermaassen zu erklären:

Während unter idealen Bedingungen die Metastabilitätsgrenze für die metastabile Form bei höherer Temperatur liegt, als diejenige für die stabile Form, kann durch geeignete kritische Stellen die Grenze für letztere über diejenige für die unbeständigere Modification verschoben werden, und somit die stabile Form zuerst krystallisiren. Die Krystallisation der verschiedenen Modificationen wird also durch kritische Stellen verschiedenartiger Beschaffenheit ausgelöst.

Es ist ohne weiteres verständlich, dass alle diejenigen Umstände, welche die Neigung zur Bildung der stabilen Form

1) Vgl. K. Schaum, *Arten der Isomerie* 1897; vgl. dazu O. Lehmann, *Ann. d. Phys.* 2. p. 702. 1900. Die Ansicht Lehmann's (l. c. p. 703), dass alle amorphen Körper Gemenge seien, erscheint nach dem oben Gesagten unhaltbar; die zuerst von W. Ostwald (*Grundriss der allgemeinen Chemie* p. 146. 1890) gegebene Erklärung der amorphen Körper als Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung trifft ohne Zweifel für die meisten Fälle zu (vgl. K. Schaum, l. c. p. 33).

2) W. Ostwald, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 22. p. 289. 1897; *Lehrb. d. allg. Chem.* 2. (2) p. 345. 1897.

3) K. Schaum, *Lieb. Ann.* 308. p. 36. 1899; *Marburger Sitzungsberichte* Nr. 6. 1901.

4) R. Brauns, *Neues Jahrb. f. Min., Beilage-Bd.* 13. p. 39. 1900.

vermindern, auch die Entstehungsmöglichkeit des metastabilen Benzophenons erhöhen. Dagegen müssen unsere Beobachtungen über die *Beständigkeit* der erhaltenen metastabilen Proben in hohem Grade auffallend erscheinen.

In den Tabellen ist die Rubrik „Metastabil“ in drei Gruppen geteilt; unter „unbeständig“ sind die Proben gerechnet, welche sich sofort nach ihrer Bildung in die stabile Form umlagerten; unter „beständig“ diejenigen, welche sich $\frac{1}{4}$ —1 Stunde lang hielten, unter „sehr beständig“ endlich diejenigen, welche nach 1 Stunde noch unverändert waren; eine freiwillige Umwandlung trat bei diesen Proben nur noch ausnahmsweise ein.

Wir ersehen aus den Tabellen, dass die oben unter a) bis d) angeführten Umstände, darunter in hohem Maasse Punkt d) (Anwesenheit von Alkohol) die Beständigkeit der metastabilen Modification steigert. Während die „beständigen“ Proben durch äussere Einflüsse, wie Klopfen an das Gefäss, Anfeilen desselben etc. meist sofort zur Umwandlung veranlasst werden, sind die „sehr beständigen“ Proben oft so wenig empfindlich gegen derartige Eingriffe, dass sie sich ohne Veränderung aus den Gefässen herausnehmen, in einem Mörser zerkleinern, ja mit dem Hammer auf dem Amboss bearbeiten lassen!

Diese Thatsachen lassen kaum einen Zweifel darüber bestehen, dass von den beiden Möglichkeiten 1. Vernichtung kritischer Stellen, 2. Aenderung der Eigenschaften des Körpers, vornehmlich der zweite Vorgang das Beständigwerden des metastabilen Benzophenons bedingt. Diese Annahme wird vollends durch zahlreiche Versuche mit metastabilem Benzophenon bewiesen, von denen nur die folgenden hier mitgeteilt werden sollen:

1. Zwei Gefässe, in denen bei früheren Versuchen das Benzophenon immer stabil erstarrt war, wurden durch Alkohol von der Substanz befreit und nach dem Trocknen mit geschmolzenem, „sehr beständigem“ Benzophenon beschickt. In beiden Gefässen wurde wieder die metastabile Form erhalten.

2. Bei 55° geschmolzenes Benzophenon lässt sich nur sehr schwer durch Animpfen in die metastabile Modification überführen, welche alsdann „unbeständig“ ist.

3. Auf 100° erhitztes Benzophenon giebt leicht beim Animpfen die metastabile Form.

4. Auf 300° erhitztes Benzophenon giebt beim Animpfen „sehr beständiges“ metastabiles Benzophenon, welches sich z. B. ohne Veränderung mit dem Pistill zerkleinern lässt.

5. Mischt man geschmolzenes stabiles und geschmolzenes metastabiles Benzophenon zu etwa gleichen Teilen, so entsteht bei der Krystallisation immer die stabile Form.

Aus diesen Versuchen müssen wir also schliessen: Die auffallende Beständigkeit des aus hochoerhitztem Schmelzfluss erhaltenen metastabilen Benzophenons beruht auf einer durch die hohe Temperatur bedingten Aenderung der Eigenschaften der Substanz. Längeres schwaches Erhitzen der Flüssigkeit sowie häufige Schmelzungen sind von keinem wesentlichen Einfluss. Dagegen ist die Anwesenheit einer Spur Alkohol der Beständigkeit des metastabilen Benzophenons sehr günstig.

Die letzterwähnte Thatsache legte die Vermutung nahe, dass die Aenderung durch Erhitzen vielleicht in der Bildung eines günstig wirkenden Zersetzungsproductes des Benzophenons beruhe, doch hatte diese Annahme in Anbetracht der grossen Beständigkeit dieser Substanz und der niedrigen Erhitzungstemperatur wenig Wahrscheinlichkeit.

Da nun auch der Zusatz von sehr stark erhitztem Benzophenon, von Benzoësäure, von Diphenylmethan u. a. zu eben geschmolzenem Benzophenon zwar das Entstehen der metastabilen Modification begünstigte, aber keineswegs zur Bildung der „sehr beständigen“ Form führte, müssen wir jene Vermutung wohl völlig fallen lassen.

Welcher Art die Aenderung des Benzophenons durch Erhitzen ist, vermögen wir also zur Zeit nicht zu sagen.

Besonders hervorgehoben seien noch folgende Beobachtungen:

Das sehr beständige metastabile Benzophenon giebt nach völligem Schmelzen oft schon bei Zimmertemperatur und fast immer in Eis-Kochsalz wieder die metastabile Form. Die stabile Modification wurde bei diesen Versuchen nie erhalten.

Durch öfteres Schmelzen nimmt — wie bei dem stabilen Benzophenon — auch bei der metastabilen Form die Krystallisationsneigung ab, sodass häufig selbst in Aether-Kohlendioxyd keine Krystallbildung zu erzielen ist.

Wird das sehr beständige metastabile Benzophenon zur Umwandlung in die stabile Form gezwungen, so bildet sich nach dem Schmelzen meist die letztere.

In Anbetracht dieser Thatsachen könnte man wirklich zu folgenden von unseren bisherigen Ansichten über das Wesen des Polymorphismus gänzlich abweichenden Schlüssen kommen:

Die Schmelzflüsse des stabilen und des metastabilen Benzophenons sind verschieden.¹⁾ Durch öfteres Schmelzen und hohes Erhitzen bildet sich aus beiden ein zu starker Unterkühlung neigender Mittelzustand.

Diese Annahme teilen wir unter absichtlichem Verzicht auf jeden Erklärungsversuch vom moleculartheoretischen oder chemisch-dynamischen Standpunkt aus mit. Ferner sei hervorgehoben, dass nach unseren bisherigen Versuchen das auffallende Verhalten des Benzophenons keineswegs typisch für alle polymorphen Substanzen zu sein scheint, und dass bei vielen anderen Stoffen die Verhältnisse weit einfacher liegen. Wenn daher die von uns gezogenen Schlüsse teilweise zunächst nur für das Benzophenon gelten, so werden sie vielleicht doch als Wegweiser in einem augenscheinlich sehr verwickelten Gebiet einigen Nutzen bringen können.

Wir stellen die wichtigsten unserer Schlussfolgerungen im Folgenden nochmals kurz zusammen:

1. Die Metastabilitätsgrenze kann durch „kritische Stellen“ auf hohe Temperaturen hinaufgeschoben werden.

2. Die „kritischen Stellen“ sind von ungleicher Wirksamkeit, lösen die Krystallisation verschiedener Modificationen verschieden leicht aus, und können durch öfteres und höheres Erhitzen des Systems zum Teil unschädlich gemacht werden.

3. Das geschmolzene Benzophenon wird durch höheres Erhitzen in noch unerklärbarer Weise verändert und ist in diesem unveränderten Zustand gegen „kritische Stellen“ weit unempfindlicher; ebenso ist die aus dem veränderten Schmelzfluss entstehende metastabile Modification gegen äussere Einflüsse in hohem Grade indifferent.

Marburg a/L.

1) Man würde sich also den älteren Ansichten von M. L. Frankenheim, A. Laubheimer u. a. wieder nähern. — Ob sich eine Verschiedenheit der Schmelzflüsse durch das Studium physikalischer Constanten (Krystallisationsgeschwindigkeit, moleculare Oberflächenenergie, Dielektricitätsconstante etc.) nachweisen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

(Eingegangen 24. April 1902.)

12. *Unipolare Induction;* *von Edm. Hoppe.*

Nachdem ich in einer Reihe von Versuchen seiner Zeit nachgewiesen hatte¹⁾, dass die Edlund'sche Theorie der unipolaren Induction und die daraus abgeleitete Anwendung auf die Erde, wodurch die statische Ladung der Erde, Gewitter und Nordlicht erklärt werden sollten, unhaltbar sei und dass die Anwendung des Biot-Savart'schen Gesetzes in Verbindung mit dem Lenz'schen Gesetz auf die Vorgänge der unipolaren Induction eine widerspruchsfreie Erklärung der experimentellen Ergebnisse lieferte, ist längere Zeit hindurch über diese Frage nichts veröffentlicht worden. Durch die Bedenken des Hrn. Lecher²⁾ gegen die übliche Erklärung einiger Rotationsversuche ist Hr. Hagenbach³⁾ veranlasst worden, die Gültigkeit des Biot-Savart'schen Gesetzes bei Erklärung der Rotationserscheinungen und der Induction zu prüfen mit dem Resultat, dass die berechneten Werte mit den beobachteten in guter Uebereinstimmung sind. Die von einem Magnet von der Feldstärke f in einem Leiterelement ds , dessen Winkel mit der Feldrichtung ϵ sei, inducirte elektromotorische Kraft de ist, wenn das Leiterelement mit der Geschwindigkeit v senkrecht zur Ebene $f ds$ bewegt wird, gegeben durch die Gleichung

$$de = f \cdot ds \cdot v \cdot \sin \epsilon.$$

Diese Gleichung setzt doch voraus, dass das Leiterelement gegen die Feldrichtung wirklich eine Bewegung ausführt und nicht etwa das Feld mit dem Leiter bewegt wird. Es handelt sich dabei also um eine relative Geschwindigkeit, nicht um absolute. Danach erscheint es ausgeschlossen, dass ein Magnet, welcher in Rotation oder sonstwie in Bewegung

1) E. Hoppe, Wied. Ann. 28. p. 478. 1886; 29. p. 420. 1886; 32. p. 297. 1887.

2) E. Lecher, Wied. Ann. 69. p. 781. 1899.

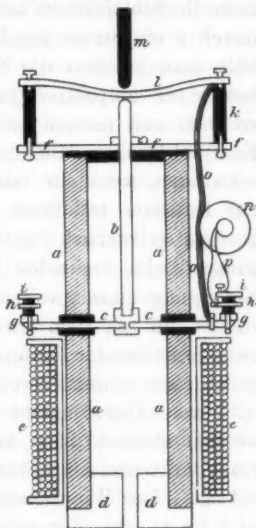
3) E. Hagenbach, Ann. d. Phys. 4. p. 238, spec. 262. 1901.

gesetzt wird, auf fest mit ihm verbundene Leiterteile eine elektromotorische Kraft ausüben sollte. Trotzdem hat die Frage, ob ein rotirender Magnet auf seiner Oberfläche Elektrizitätsladung erzeuge, immer wieder Interesse gefunden, weil man damit hoffte eine Entscheidung treffen zu können zwischen den Vorstellungen der Molecularmagnete und der Molecularströme. In jüngster Zeit hat aus diesem Grunde Hr. Grottrian¹⁾ elektrostatische Messungen unternommen, welche insofern ein günstiges Resultat hatten, als es ihm gelang, in der schleifenden offenen Leitung eines Plücker'schen Apparates die freie Elektrizität nachzuweisen. Dass damit keinerlei Entscheidung über den Sitz der elektromotorischen Kraft gegeben ist, spricht Hr. Grottrian selbst aus. Die Versuchsanordnung liess die Beantwortung dieser Frage gar nicht zu. Auch wenn die untersuchte Leitung den rotirenden Magneten nicht berührt hätte, würde mit einem etwaigen positiven Resultat keine Entscheidung herbeigeführt sein, denn wenn die Leitung vom Elektrometer zum Magneten mit AB bezeichnet wird, sodass B das dem Magneten zugewandte Ende ist, kann die auf A vorhandene Ladung sowohl durch die auf AB inducirte elektromotorische Kraft erzeugt sein, wenn die feste Leitung der Sitz der elektromotorischen Kraft ist, als auch durch Influenz, wenn die Oberfläche des Magneten elektrisch geladen ist, und die ruhende Leitung ohne elektromotorische Kraft bleibt. Man wird daher durch elektrostatische Messungen die Antwort auf jene Frage schwerlich finden. Dagegen glaube ich eine sichere Antwort dadurch zu erhalten, dass man versucht, einmal Strom in einer festen Leitung zu erzeugen und dann untersucht, ob derselbe Strom entsteht, wenn diese Leitung mit dem rotirenden Magneten rotirt. Würde der Sitz der elektromotorischen Kraft die rotirende Leitung sein, so muss, wenn Mitte des Magneten und Ende desselben durch einen mitrotirenden Draht verbunden werden, der Strom genau so gross sein, als wenn diese Verbindung in Ruhe gegen den rotirenden Magneten ist.

Bei der Frage, wie ein solcher Strom nachzuweisen ist, bietet sich naturgemäss die Inductionsspule als Hilfsmittel an.

1) O. Grottrian, Ann. d. Phys. 6. p. 794. 1901.

Ich construirte daher folgenden Apparat (vgl. beistehende Figur). Das schon bei den Untersuchungen 1886 benutzte Rohr aus weichem Eisen *a* von 305 g Gewicht bei 2,5 mm mittlerer Wandstärke wurde mittels des Fussstückes *d* isolirt auf die Axe eines Rotationsapparates gebracht und durch eine an einem festen Stativ angeschraubte Drahtspule *e* in seiner unteren Hälfte umschlossen, sodass die Röhre *a* ohne Reibung an der Innenwand der Spule rotiren konnte. Diese Spule besteht aus vier Lagen von je 32 Windungen eines 1,5 mm starken Kupferdrahtes, mit dem inneren Radius gleich 1,9 cm, dem äusseren 2,5 cm, sodass nach der Kohlrausch'schen Methode berechnet eine Stromfläche von $1958,4 \text{ cm}^2$ entsteht, während die directe Ausmessung beim Wickeln der Spule $1958,8 \text{ cm}^2$ ergeben hatte. Die obere Hälfte der Eisenröhre trägt ein von dem Magneten durch Hartgummi isolirtes Messinggerüst aus 3 mm starken Messingdrähten. Vier solche Drähte *c* sind seitwärts durch Hartgummihülsen in das Rohr geschoben und in einem kleinen Messingcylinder verschraubt, welcher in der Rotationsaxe den Draht *b*



trägt, welcher die Röhre um 2 cm überragt. Die vier radialen Drähte *c* tragen an ihrem Ende einen 1 cm breiten Messingring *g*, auf diesen sind von ihm und untereinander durch Hartgummi isolirt zwei weitere Messingringe *h* und *i*, ebenfalls 1 cm breit, aufgeschraubt. An dem Draht *b*, welcher durch eine Hartgummipatte in der Lage der Rotationsaxe gehalten wurde, war oberhalb des Magneten eine Messingscheibe *f* durch Schrauben befestigt, deren äusserer Rand den gleichen Radius hat wie der Ring *g* und die beiden Ringe *h* und *i*. Auf dieser Scheibe *f* wurden zwei Hartgummisäulen angebracht, welche eine 1 cm breite Messingfeder *l* tragen, welche das obere Ende von *b* um 1,5 mm überragt. Oberhalb dieser Feder *l* ist ein Hartgummistab *m* in einem seitwärts stehenden, festen Stativ so

angebracht, dass er in der Rotationsaxe, also in der Verlängerung von b , liegt und durch einen Druck mit dem Finger auf l herabgedrückt werden kann, sodass dann die Feder l den Draht b berührt. Auf g und f oder h und i können von einem seitwärts stehenden Stativ Messingschleiffedern, die durch Gummihülsen vom Stativ isolirt sind, schleifen.

Der Plan der Untersuchung war nun folgender. Lässt man die Schleiffedern am Rande von g und f schleifen, während durch e ein Strom geschickt wird und die Röhre rotirt, so erhält man in dem die Schleiffedern verbindenden Drahte den bekannten unipolaren Inductionsstrom, dessen Stärke man berechnen und messen kann. Ist der Sitz der elektromotorischen Kraft eben dies ruhende Drahtstück, so muss der Strom verschwinden, wenn die leitende Verbindung zwischen f und g an der Rotation teilnimmt. Da man das Verschwinden dieses Stromes schwerlich durch ein mitrotirendes Galvanometer nachweisen kann, versuchte ich den unipolaren Inductionsstrom zur Erzeugung eines zweiten Inductionsstromes zu benutzen. Ich stellte mir zu dem Zwecke eine Inductionsspule n her aus zwei miteinander aufgewickelten Drähten von 6,8 m Länge, deren einer einen Durchmesser von 0,78 mm, deren anderer 0,25 mm Durchmesser hat. Der Eisenkern besteht aus weichen Eisendrähten von 0,8 mm mittlerer Dicke und hat einen mittleren Durchmesser von 0,88 cm bei einer Länge von 6,9 cm. Der Widerstand der primären Spule wurde gemessen zu 0,08 Ω , der der secundären zu 0,225 Ω . Verbindet man nun die primäre Spule mit den Schleiffedern, so wird natürlich kein Inductionsstrom in der secundären Spule entstehen, wenn man diese Verbindung vor der Rotation herstellt, weil der zwischen f und g entstehende Strom proportional der Rotationsgeschwindigkeit ist, also mit dieser langsam zum Maximum ansteigt. Man muss also zunächst den Magneten in die gewünschte Rotation bringen und dann erst eine der schleifenden Federn an den Rand von f legen, während die zweite in g dauernd berühren kann. Da die Federn an einem Universalstativ isolirt befestigt waren, macht diese Manipulation keinerlei Schwierigkeiten und ist dem Schliessen des Stromes durch einen Quecksilbercontact vorzuziehen, wie zahlreiche Versuche zeigten, bei welchen das directe Anlegen der Schleif-

feder stets gleichmässige Ausschläge ergab, während das Schliessen durch Quecksilber grössere Differenzen aufwies. Die secundäre Spule wurde nun mit einem Spiegelgalvanometer verbunden und im Augenblick der Schliessung bei f der ganze Ausschlag der Nadel beobachtet. Die Nadel kommt natürlich sofort wieder zur Ruhelage zurück und bleibt während der fernerer Rotation unter dauernder Schleifung der Federn auf f und g in Ruhe, sobald aber die Schleiffeder in f abgenommen wird, folgt ein Inductionsstoss nach entgegengesetzter Richtung. Ich gebe unten eine Reihe von Beobachtungszahlen, welche einer grossen Anzahl von ganz analogen Beobachtungen entnommen sind. Um von den Einflüssen der benachbarten Strassenbahn unabhängig zu sein, liess ich mich vom hiesigen Staatslaboratorium ein empfindliches Galvanometer nach Deprez-d'Arsonval, welches $4,74 \, \Omega$ Widerstand hat und das bei 2 m Distanz zwischen Spiegel und Scala $6,7 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro 1 mm Ausschlag angiebt. Dasselbe war zur Messung des Unipolarinductionsstromes sehr wohl geeignet, aber für den Extrastrom in der secundären Spule war es nicht empfindlich genug, indem die Ausschläge zu klein wurden, um mit Sicherheit daraus die Stärke des Inductionsstromes abzuleiten. Trotzdem leistete es dadurch gute Dienste, dass ich nach ihm mein altes Wiedemann'sches Galvanometer, dessen Widerstand nur $1,55 \, \Omega$ ist, aichen konnte. Nachdem ich diese Aichung ausgeführt, sind alle Beobachtungen an diesem letzteren Galvanometer gemacht, dessen Spiegel von der Scala in 6,3 m Abstand sich befand. Die Empfindlichkeit dieser Galvanometer ist durch Verstellen der festen Magnete ja eine sehr variable und daher anpassungsfähige. Störend wirkte natürlich die Induction durch die in ca. 40 m Entfernung vorbeifahrende Strassenbahn, sodass oft längere Zeit hindurch nicht beobachtet werden konnte. Die kurze Dauer des Inductionsstromes war dagegen sehr förderlich, da durch die fortgesetzte Beobachtung der Ruhelage ein sicheres Erkennungszeichen gegeben war, ob die störende Induction durch die Strassenbahn vorhanden war. Nachdem auf diese Weise der Schliessungs- und Oeffnungsstrom in der secundären Spule gemessen war für den Fall der ruhenden Lage von n , wurde diese Inductionsspule durch seidene Schnüre zwischen der Scheibe f und den

Drahten *c* befestigt, die Drahtenden *o* der dicken Wickelung wurden einerseits durch ein Loch in der Scheibe *f* geführt und an die Feder *l* geschraubt, andererseits an den Ring *g* durch eine Schraube befestigt. Die Enden *p* der secundären Spule wurden an die beiden isolirten Schleifringe *h* und *i* gelegt, an welche die mit dem Galvanometer verbundenen schleifenden Federn nun dauernd angelegt wurden. Setzte man den Apparat in Rotation und drückte dann mit dem Finger auf *m*, so wurde durch den Contact der Feder *l* mit dem Drahte *b* der Stromkreis für die primäre Spule in *n* geschlossen. Würde in diesem mitbewegten Stromkreise der Sitz der elektromotorischen Kraft zu suchen sein, so müsste der Strom mindestens die gleiche Stärke haben, wie in der erst beschriebenen Lage von *n* und daher müsste auch der Extrastrom in der secundären Spule die gleiche Stärke haben. Da die beiden Ringe *i* und *h* nur eine Distanz von 0,5 cm haben, ist die auf die beiden Federn und ihre leitende Verbindung ausgeübte unipolare Induction nahezu Null, sodass diese einen störenden Einfluss auf die Beobachtung des in der secundären Spule von *n* erzeugten Schliessungs- und Oeffnungsstromes nicht haben konnte. Bei allen Versuchen hier einen Strom zu constatiren ergab sich der Ausschlag Null. Um zu constatiren, dass der Contact zwischen *l* und *b* in der That ein vollständiger sei, wurde über die Feder *l* auf die beiden Säulen *k* ein Schleifring geschraubt und nun unter den gleichen Bedingungen der gewöhnliche unipolare Inductionsstrom gemessen. Die Contactflächen wurden von Zeit zu Zeit mit feinem Sandpapier abgerieben, um dauernd den Stromschluss zu sichern. Sobald der Druck auf *m* aufhört, unterbricht die Feder *l* selbstthätig den Contact, sodass Schliessungs- und Oeffnungsstrom in schneller Folge beobachtet werden konnte, wenn ein Strom in der primären Spule von *n* vorhanden war.

Da mir ein Motor für den Apparat nicht zur Verfügung war, benutzte ich einen Handrotationsapparat, welcher mit dem Uebersetzungsverhältnis 1:5 eine constante Umdrehungszahl von 10 Umdrehungen in einer Secunde gestattete. Die Verwendung eines Elektromagneten gleicht diese geringe Rotationsgeschwindigkeit völlig aus, da die Spule *e* an die hiesige Centrale angeschlossen wurde, konnte ich mit

einem sehr starken Felde arbeiten. Für die Berechnung des Feldes habe ich einen massiven Eisenkern vorausgesetzt. Nach den Untersuchungen von Grotrian¹⁾ wird der Fehler bei der Wandstärke 2,5 mm sehr gering und jedenfalls geringer als der durch das Herausragen der Eisenröhre aus der Spule bedingte. Ausserdem wurde die Stärke des Feldes direct gemessen durch Ablenkungsbeobachtungen in der ersten Hauptlage. Die Genauigkeit dieser Messungen ist eine begrenzte, da ich bei der Unzulänglichkeit der Apparate genötigt bin, mir fast alles selbst zu machen.

Für die Berechnung der inducirten elektromotorischen Kraft benutzte ich nicht die Gleichung

$$(1) \quad E = 4\pi\mu v,$$

wo v die Rotationszahl p. s. bedeutet, da dieselbe nur Gültigkeit hat, wenn beide Contactstellen in der Rotationsaxe liegen. Eine für die vorliegenden Verhältnisse brauchbare Formel erhält man auf folgende Weise. Sei P das Potential des Magnetpoles auf einen Punkt (xyz) der Drahtleitung und seien ξ, η, ζ die Geschwindigkeitscomponenten dieses Punktes, so sind bekanntlich die Componenten der elektromotorischen Kraft:

$$A = \left(\eta \frac{\partial P}{\partial x} - \zeta \frac{\partial P}{\partial y} \right), \quad B = \left(\zeta \frac{\partial P}{\partial x} - \xi \frac{\partial P}{\partial z} \right), \\ C = \left(\xi \frac{\partial P}{\partial y} - \eta \frac{\partial P}{\partial x} \right).$$

Ist die z -Axe zur Rotationsaxe gewählt, so ist

$$\xi = -n.y, \quad \eta = n.x, \quad \zeta = 0,$$

wo n die Winkelgeschwindigkeit der Rotation bedeutet. Bezeichnet man ferner das Potential der strömenden Elektricität auf den Punkt (xyz) mit V , so sind die Componenten des Stromes

$$u = \lambda \left(-\frac{\partial V}{\partial x} + A \right) = \lambda \left(-\frac{\partial V}{\partial x} + nx \frac{\partial P}{\partial z} \right), \\ v = \lambda \left(-\frac{\partial V}{\partial y} + B \right) = \lambda \left(-\frac{\partial V}{\partial y} + ny \frac{\partial P}{\partial z} \right), \\ w = \lambda \left(-\frac{\partial V}{\partial z} + C \right) = \lambda \left(-\frac{\partial V}{\partial z} + n \left(y \frac{\partial P}{\partial y} + x \frac{\partial P}{\partial x} \right) \right).$$

1) O. Grotrian, Wied. Ann. 50. p. 732. 1893.

Bezeichnen wir die Winkel der elektromotorischen Kraft mit den Coordinatenachsen mit μ, ν, ρ , so ist an der Oberfläche $u \cdot \cos \mu + v \cdot \cos \nu + w \cdot \cos \rho = 0$, d. h.

$$\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \cos \mu + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \cos \nu + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \cos \rho = n(x \cos \mu + y \cos \nu) \frac{\partial P}{\partial x} - n \cos \rho \left(x \frac{\partial P}{\partial x} + y \frac{\partial P}{\partial y} \right).$$

Dieser Bedingung wird genügt, wenn

$$\frac{\partial V}{\partial x} = n \cdot x \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \quad \frac{\partial V}{\partial y} = n \cdot y \cdot \frac{\partial P}{\partial x},$$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = -n \left(x \frac{\partial P}{\partial x} + y \frac{\partial P}{\partial y} \right)$$

ist. Ist nun, wie im vorliegenden Falle, der Magnetismus symmetrisch zur z -Axe angeordnet, so sind z und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ die Variablen, nach welchen sich P ändert; führen wir daher diese beiden Coordinaten ein, so erhalten wir:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = n \cdot r \cdot \frac{\partial P}{\partial z}, \quad \frac{\partial V}{\partial z} = -n \cdot r \cdot \frac{\partial P}{\partial r}.$$

Daraus folgt:

$$V = n \int \left(r \frac{\partial P}{\partial z} \cdot dr - r \frac{\partial P}{\partial r} dz \right).$$

Setzen wir für P das Coulomb'sche Potential $P = \mu / \sqrt{r^2 + z^2}$, wo μ den Magnetismus des Poles bedeutet, so ist:

$$V = \frac{n \cdot \mu \cdot z}{\sqrt{r^2 + z^2}} + \text{Const.}$$

Haben wir zwei Punkte, für welche die Verbindungslinie mit dem Pol die Winkel α bez. β mit der z -Axe macht, so ist die elektromotorische Kraft E zwischen diesen Punkten gegeben

$$(2) \quad E = V_1 - V_2 = n \cdot \mu \cdot z (\cos \alpha - \cos \beta) = 2 \pi \cdot a \cdot \mu \cdot (\cos \alpha - \cos \beta),$$

wenn a die Anzahl der Umdrehungen p. s. bedeutet.

Um μ zu bestimmen, machte ich mit dem Eisenrohr in der Spule e aus den Entfernungen $r = 90$ cm und $r_1 = 60$ cm gemessen zwischen Magnetnadel und Mitte der Röhre Ab-

lenkungsbeobachtungen in der ersten Hauptlage, und berechnete M nach der Gleichung:

$$M = T \frac{r^2 \operatorname{tg} \varphi - r_1^2 \operatorname{tg} \varphi'}{2(r^2 - r_1^2)}, \text{ wo } T \text{ bestimmt war zu } 0,1799.$$

Für verschiedene Stromstärken i in der Spule e , welche mit einem gewöhnlichen Dosenampèremeter gemessen waren, ergaben sich folgende Werte, wobei die letzte Columnne diejenigen Werte von μ angiebt, welche für die gemessenen i nach der bekannten von Waltenhofen'schen Formel

$$y = k \cdot n \cdot i \sqrt{l^3 d}, \text{ worin } k = 0,135 \text{ gesetzt ist,}$$

als Werte des μ berechnet wurden.

i in Amp.	M	μ	berech. μ'
1,5	2 597,3	199,8	220,33
6	12 480	956	891,28
8	15 197	1169	1175,04

Um nun mein empfindliches Galvanometer zu aichen, wurde zunächst in den Stromkreis zwischen den auf f und g schleifenden Federn das Deprez-d'Arsonval'sche Galvanometer eingeschaltet, die Spule e von einem Strom von 8 Amp. so durchlaufen, dass der Südpol oben lag. Wie bei der Ausrechnung von μ nahm ich auch für die Messung der Winkel α und β in Formel (2) die Lage der Pole der Magnetröhre in $\frac{5}{6}$ der Gesamtlänge an; die Winkel zwischen der Rotationsaxe und den Verbindungslinien des ideellen Poles mit den Rändern von f und g sind $\alpha = 60^\circ$; $\beta = 153^\circ$ für den Südpol, dagegen für den Nordpol $\alpha' = 11^\circ$ und $\beta' = 21^\circ$. Wendet man für die Induction die Formel (2) sowohl auf den Südpol wie auf den Nordpol an und bezeichnet die erstere elektromotorische Kraft mit E , die zweite mit E' , so ist die Gesamtstärke der inducirten elektromotorischen Kraft:

$$(3) \quad \mathcal{E} = E - E' = - \frac{2 \pi \cdot a \cdot \mu \cdot 1,16794}{10^5} \text{ Millivolt.}$$

Für $\mu = 1169 \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $a = 10$ ist demnach $\mathcal{E} = 0,8579$ Millivolt.

Diese elektromotorische Kraft musste in dem Galvanometerstromkreise eine Intensität $i = 0,0001716$ Amp. erzeugen, da der Gesamtwiderstand dieses Kreises ca. 5Ω war. Das Galvanometer zeigte einen Ausschlag von 81,5 mm, das entspricht einer Stromstärke $i = 0,00017278$ Amp. Die Uebereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Intensität ist eine sehr gute. Ich schaltete nun unter sonst gleichen Bedingungen mein empfindliches Galvanometer ein und erhielt für die gleiche Umdrehungszahl und die gleiche Feldstärke 625 mm Ausschlag. Danach berechnet sich für dies Galvanometer der Wert eines Scalenteiles zu $0,00000027645$ Amp. Analoge Beobachtung bei Anwendung eines Stromes von 6 Amp. in der Drahtrolle e ergab für das Galvanometer den Wert eines Scalenteiles gleich $0,00000027348$. Ich rechne daher für die ferneren Beobachtungen mit $0,0000002749$ als Reductionsfactor.

Es wurde nun zwischen den auf f und g schleifenden Federn die Drahtspule n mit der dicken Drahtumwicklung eingeschaltet und die Enden des dünnen Drahtes der secundären Wickelung an das Galvanometer gelegt. Ich teile aus der grösseren Zahl von Beobachtungssätzen drei mit für verschiedene Feldstärken des rotirenden Magneten, indem ich mit I die Intensität des durch e geleiteten Stromes bezeichne, während i die aus dem Ausschlage des Galvanometers berechnete Stromstärke des Schliessungs- und Oeffnungstromes bedeutet. Der Sinn der Rotation ist als links und rechts unterschieden, je nachdem im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt gedreht wurde. Die Zahl der Umdrehungen war bei allen Versuchen 10 p. s. Die erste Ruhelage ist die Stellung des Galvanometers vor dem Beginn der Rotation, die Ablesung bei dem Wert links oder rechts bedeutet, dass der Magnet in die gewünschte Umdrehungsgeschwindigkeit gebracht wurde und dann die schleifende Feder an f angelegt wurde, während die Feder an g dauernd berührte, darauf wurde eine zweite Ruhelage abgelesen, während der Magnet in Rotation verblieb, dann folgt die Oeffnung des primären Stromkreises in n durch Abheben der Feder von f , und endlich eine dritte Ruhelagenbeobachtung.

$I = 4 \text{ Amp.}$

	Scala	Ablenkung	$i = \text{Amp. } 10^{-5}$
Ruhe	1054	} 39,5	1,0858
links	1017		
Ruhe	1059	} 44,5	1,222
offen	1105		
Ruhe	1062		

 $I = 3 \text{ Amp.}$

Ruhe	1051	} 33,5	0,9209
rechts	1084		
Ruhe	1050	} 37	1,0034
offen	1012		
Ruhe	1048		

 $I = 5,5 \text{ Amp.}$

Ruhe	1041	} 55,5	1,536
links	985		
Ruhe	1040	} 59,5	1,635
offen	1098		
Ruhe	1037		

Nachdem auf diese Weise der Beweis erbracht war, dass in der That der Schliessungs- und Oeffnungsstrom in der secundären Spule n am Galvanometer beobachtet werden konnte, wurde n auf die oben beschriebene Art an dem Gestelle des Magneten befestigt. Die Enden der secundären Spule wurden an i und h durch Schrauben befestigt und die beiden Schleiffedern auf die Ringe gelegt, deren gegenseitiger Abstand 0,5 cm betrug. Nach Formel (2) muss der Südpol auf diese Contactpunkte eine elektromotorische Kraft ausüben, welche 0,01016 Millivolt beträgt. Der dadurch inducirte Strom würde die Stärke haben $5,08 \cdot 10^{-6}$ Amp., wäre also mit dem Galvanometer zu messen, allein da die beiden Ringe i und h nahezu in der Mitte des Magneten liegen, ist die Induction seitens des Nordpols in entgegengesetztem Sinne nahezu gleich gross; die entsprechenden Winkel α , β , α' , β' sind 150° , 152° , 26° und 24° . Die gesamte Stärke dieses Inductionsstromes wäre $6,18 \cdot 10^{-8}$ Amp., also auch mit diesem empfindlichen Galvanometer nicht zu messen. Dagegen

musste die Induction in der secundären Spule grösser sein als vorher, wenn der Sitz der elektromotorischen Kraft in dem mitrotirenden Leiter gesucht wird; denn dann würde die elektromotorische Kraft $= 4\pi \cdot a \cdot \mu$ sein in dem primären Stromkreise der Spule n , es hätte also eine stärkere Ablenkung beobachtet werden müssen beim Schliessen und Oeffnen des Contactes zwischen der Feder l und dem Drahte b . Statt dessen erhielt ich weder beim Rechts- noch Linksrotiren des Magneten, weder beim Schliessen noch Oeffnen des Contactes irgend welche Andeutungen einer Ablenkung der Galvanometernadel.

Damit scheint mir der Beweis erbracht zu sein, dass in einem mit einem Magneten fest verbundenen rotirenden Leiter kein Strom inducirt wird, dass also auch keine statische Elektrizitätsladung dadurch erzeugt werden kann, dass also der Erdmagnetismus durch die Rotation der Erde keine elektrische Ladung auf der Oberfläche der Erde erzeugen kann.

Hamburg, 25. April 1902.

(Eingegangen 27. April 1902.)

**13. Das Brechungsvermögen
von Lösungen in Schwefelkohlenstoff;
von Carl Forch.**

Es wurde das Brechungsvermögen von Lösungen (bez. Mischungen) in Schwefelkohlenstoff und zwar von: Schwefel, Naphtalin, Aethyläther, Chloroform, Paraffinöl und Ricinusöl gemessen. Der Schwefelkohlenstoff wurde nochmals destillirt und war fast geruchlos. Der Schwefel wurde aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und war in diesem völlig löslich. Aethyläther und Chloroform waren purissima, ersterer über Na destillirt; Paraffinöl und Ricinusöl entsprachen der Ph. Germ. III. Alle Materialien waren von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Da bei Lösungen in Schwefelkohlenstoff die Temperatur bez. deren Aenderung das Brechungsvermögen sehr stark beeinflusst, wurde eine Differenzmethode zur Messung gewählt, bei der als Fehlerquelle aus der Temperaturmessung nur die Differenz im Temperaturcoefficienten von Lösung und Lösungsmittel eingehen kann. Um die Messung unbeschadet der Genauigkeit mit *einfachen Instrumenten* unternehmen zu können, wurde die Ablenkung bestimmt, welche zwei gegeneinander gekehrte gleiche Hohlprismen, deren eines mit dem Lösungsmittel und das andere mit der Lösung gefüllt ist, ergeben. Um der Verwendung eines Spectrometers überhoben zu sein und um die Messung selbst auf das rascheste ausführen zu können, wurde an Stelle einer Kreisablesung der Ablenkungswinkel mit Fernrohr und Scala gemessen.

Das Differenzrefractometer von Zeiss, das im wesentlichen gleich einfache Verhältnisse bietet, konnte nicht benutzt werden, da dessen Bereich nicht so grosse Differenzen von Brechungsindices zu messen gestattet, wie beabsichtigt war. Die Verwendung des sehr genau arbeitenden Doppeltrogrefractometers von Hallwachs¹⁾ hätte eine Glasplatte von sehr hohem Brechungsvermögen ($>1,7$) als Zwischenwand vorausgesetzt.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. 50. p. 577. 1893; 68. p. 1. 1899.

Die vorliegende Methode ist wohl zuerst von Soret¹⁾ zur Compensation des Lösungsmittels bei Untersuchungen über anomale Dispersion angewandt worden. Später wurde sie von Ostwald²⁾ zur Messung der Aenderung des Brechungs-exponenten in Vorschlag gebracht und von Duane³⁾, zur Registrirmethode abgeändert, zur Messung der Geschwindigkeit chemischer Reactionen benutzt.

Nachstehend (Fig. 1) ist die angewandte Versuchsanordnung schematisch skizzirt. Das Gefäß *G* wird durch die Planparallel-

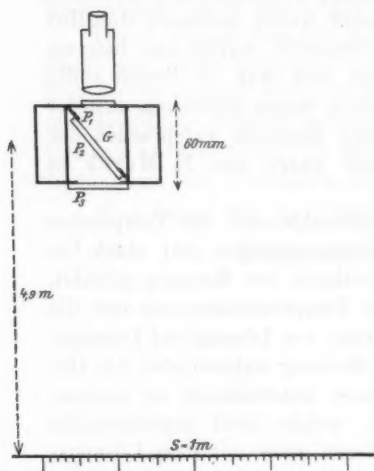


Fig. 1.

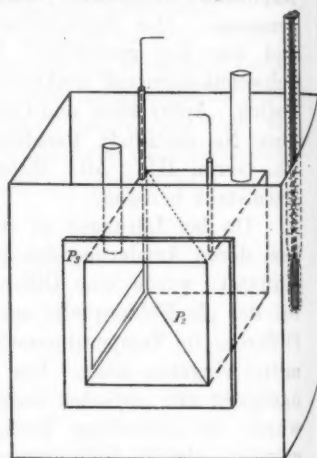


Fig. 2.

platte P_2 in zwei Prismen zerfällt. In die Vorder- bez. Hinterfläche des Gefäßes sind die Platten P_1 bez. P_3 eingesetzt. Für P_1 genügt eine gute Spiegelglasplatte, während P_3 ebenfalls ein gutes planparalleles Glas sein muss. Die Endflächen des Messinggefäßes *G*, auf welche die Glasplatten aufgekittet sind, sind möglichst nahe parallel durch wiederholtes Abdrehen und Umlegen auf der Drehbank hergestellt. In die Deckplatte von *G* sind zwei Rohrstützen von 10 mm Weite zur Füllung

1) J. L. Soret, Pogg. Ann. 143, p. 325. 1871.

2) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie 2. p. 767. 1886.

3) W. Duane, Americ. Journ. sc. (4) 11. p. 349. 1901; Beibl. 25. p. 913. 1901.

(für jedes Prisma einer) eingesetzt; ebenso in zwei engen Rohrstützen von 1 mm Oeffnung Drähte, an denen um diese als Axe Rührer (Bleche von entsprechender Form) drehend bewegt werden können (Fig. 2). Rührer von verticaler Bewegungsrichtung durften nicht benutzt werden, da bei diesen während des Rührens die benetzte Rührerstange durch Verdampfen die Ursache einer starken Fehlerquelle werden musste. Das Gefäss konnte vor einem Fernrohr auf einem einfachen Drehgestell, das durch Fusschrauben auch eine Neigung erlaubte, passend justirt werden.

In dem Fernrohr war ein kleines, total reflectirendes Prisma angebracht, welches, von einer seitlich aufgestellten Hilfsflamme beleuchtet, durch Autocollimation an der Platte P_1 eine derartige Justirung erlaubte, dass ein parallel zur Fernrohraxe gehender Strahl die Innenfläche von P_1 senkrecht trifft.

Die horizontale Scala S , eine Millimeterteilung auf einem Spiegelglasstreifen, wurde von rückwärts durch einen breiten Natriumbrenner beleuchtet. Sie wurde so aufgestellt, dass der unabgelenkte Strahl senkrecht nahe ihrem einen Ende auffiel.

Zum Temperatenausgleich war das Gefäss G derart in ein breiteres und höheres Messinggefäss eingebaut, dass es oben und unten, rechts und links (im Sinne des Beobachters) von einem Wasserbade umgeben werden konnte, sodass nur die Endflächen von der Temperatur des Beobachtungsraumes beeinflusst wurden. Die Messungen geschahen, abgesehen von denen, bei welchen zur Ermittlung des Temperaturcoefficienten des Brechungsvermögens die Temperatur des Bades höher bez. niedriger gewählt wurde, stets sehr nahe bei der jeweils herrschenden Zimmertemperatur.

Die zur Berechnung der Differenz $n_2 - n_1$ führenden Beziehungen ergeben sich an der Hand der Fig. 3 zu:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin x}{\sin \alpha}, \quad \frac{n_2}{1} = \frac{\sin z}{\sin y}.$$

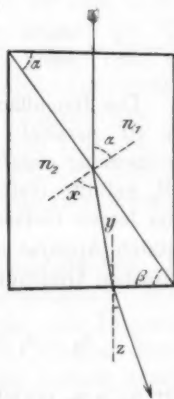


Fig. 3.

Für $n_2 < n_1$ ist:

$$y = x - \beta,$$

es folgt also:

$$\begin{aligned}\sin z &= n_2 (\sin x \cos \beta - \cos x \sin \beta) \\ &= n_1 \sin \alpha \cos \beta - \sin \beta \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha},\end{aligned}$$

und hieraus

$$\begin{aligned}n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha &= n_1^2 \frac{\sin^2 \alpha \cos^2 \beta}{\sin^2 \beta} + \frac{\sin^2 z}{\sin^2 \beta} - 2 n_1 \frac{\sin \alpha \cos \beta}{\sin^2 \beta} \sin z, \\ n_2^2 - n_1^2 \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2 \beta} &= \frac{\sin^2 z}{\sin^2 \beta} - 2 n_1 \frac{\sin \alpha \cos \beta}{\sin^2 \beta} \sin z.\end{aligned}$$

Ersetzt man auf der linken Seite $\sin^2 \alpha$ durch

$$\sin^2 \beta + 2 \sin \beta \cos \beta \sin (\alpha - \beta),$$

was stets erlaubt ist, da α und β nur wenig voneinander abweichen, so geht dieser Ausdruck über in:

$$n_2^2 - n_1^2 = \frac{\sin^2 z}{\sin^2 \beta} - 2 n_1 \frac{\sin \alpha \cotg \beta}{\sin \beta} \sin z + 2 \cotg \beta \sin (\alpha - \beta) n_1^2.$$

Die Innenflächen von P_1 und P_3 waren bis auf weniger als 10" parallel. Abgesehen von einer besonderen Winkelbestimmung ergab sich dies daraus, dass das beiderseits mit CS_2 gefüllte Gefäß um etwa 0,3 mm den Strahl gegenüber dem leeren Gefäß ablenkte. Es ist also erlaubt für den benutzten Apparat $\alpha = \beta$ zu setzen und mithin nach folgender einfachen Gleichung zu rechnen:

$$n_2 - n_1 = \frac{1}{n_1 + n_2} \left[\frac{\sin^2 z}{\sin^2 \alpha} - 2 n_1 \cotg \alpha \sin z \right].$$

Für $n_2 > n_1$ ergibt sich analog:

$$n_2 - n_1 = \frac{1}{n_1 + n_2} \left[\frac{\sin^2 z}{\sin^2 \alpha} + 2 n_1 \cotg \alpha \sin z \right].$$

Erfüllen die Platten P_2 und P_3 die Bedingung des Planparallelismus nicht hinreichend, so führt die Ableitung von $n_2^2 - n_1^2$ zu einem dem obigen allgemeinen Ausdruck analogen, allerdings

sind die Constanten desselben von etwas complicirter Form. — Die hier benutzten, von der Firma Steinheil bezogenen Platten P_2 und P_3 von 30×40 bez. 50×50 mm Fläche hatten nur Keilwinkel von weniger als $10''$.

Man braucht den absoluten Betrag von n_1 procentisch nicht näher zu kennen, als man $n_2 - n_1$ selbst aus der Messung von $\angle z$ bestimmen kann. Wählt man α etwa gleich 60° , so würden die Constanten des Instrumentes, die im wesentlichen fast nur von dem Wert $\cotg \alpha$ abhängen, durch einen Fehler von $1'$ in α die Grösse $n_2 - n_1$ erst um $\frac{1}{1500}$ beeinflussen. Obwohl die Kittung der Platten nur mit Hausenblase erfolgt war, ergab die Constantenbestimmung nach längerer Benutzung des Gefässes nur eine innerhalb der Fehlergrenze des zur Winkelmessung benutzten Spectrometers liegende Abweichung von $10''$ im Werte von α .

Die Bestimmung des Winkels z führt auf zwei Längenmessungen: die des Abstandes A und der Ablenkung auf der Scala S . Der Abstand A ist zu messen von der Vorderfläche von P_2 an. Der Abstand von diesem Punkt bis zum Austritt des Strahles aus P_3 in die Luft = 30 mm ist nur mit 0,63 seines Betrages oder rund $\frac{2}{3}$ einzusetzen; indem man den Schnittpunkt des in der Luft verlaufenden abgelenkten Strahles mit dem nicht abgelenkten Strahl unter Zugrundlage des Brechungsvermögens $n_1 = 1,63$ und n_2 zwischen 1,53 und 1,62 berechnet, erhält man Werte von 0,64 bis 0,617.¹⁾ Der Abstand von P_3 bis S wurde an guten Holzmaassstäben ermittelt. Er ist auf 1 mm genau eingesetzt.

Die Ablesungen an S wurden mit 0,1 mm angegeben. Für mässig grosse Werte erreichen sie diese Genauigkeit. Wenn aber die Ablenkung so gross wurde, dass ihr eine Dispersion des Systemes Lösung—Lösungsmittel von solchem Betrag entsprach, dass die Natriumlinie nicht mehr einfach gesehen wurde, dass also entweder eine Verbreiterung der Striche der Scala oder gar eine Verdoppelung der Scala sichtbar wurde, so wurde dadurch die Genauigkeit herabgesetzt und mag sie

1) Wegen der Verschiebung in den Platten P_2 und P_3 vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 31. p. 35. 1887.

nur noch $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ mm betragen haben. Es trat diese Erscheinung bei Ablenkungen von etwa 500 mm an für den Scalenabstand 4,9 m ein.

Die Lösungen wurden durch Abwägen in gut schliessen den Flaschen unmittelbar vor der optischen Messung in der Menge von etwa 100 g Lösung hergestellt. Die Genauigkeit der Wägung wurde der zu erwartenden Ablenkung entsprechend gewählt.

Da die Entleerung des Gefässes bis auf den letzten Tropfen nicht möglich war — die Flüssigkeit wurde durch eine Wasserstrahlpumppe abgesaugt —, so wurde beim Uebergang von einer Lösung zu einer anderen mit dieser etwa viermal vorgespült. Dass hierdurch eine hinreichende Genauigkeit gewährleistet wurde, geht aus folgendem hervor. Bezeichne CS_2/CS_2 bez. CS_2/S , S/S und S/CS_2 , dass 1. beide Prismen mit CS_2 bez. 2. das vordere mit CS_2 , das hintere mit einer Lösung von S in CS_2 bez. 3. beide mit der nämlichen Lösung bez. 4. das vordere mit der Lösung und das hintere mit CS_2 gefüllt waren, so ergab sich in zwei Messreihen nach je viermaliger Vorspülung:

$$\begin{array}{ccc|c} CS_2/CS_2 & CS_2/S & S/S & : n_2 - n_1 = 0,02823 \quad | \quad 0,03949 \\ S/S & S/CS_2 & CS_2/CS_2 & : n_2 - n_1 = 0,02821 \quad | \quad 0,03950 \end{array}$$

Es sei hierbei bemerkt, dass eine Einheit der fünften Decimale in $n_2 - n_1$ 0,1 mm an der Scala S entspricht.

Es ergibt sich hieraus ferner, dass man sich bei den definitiven Messungen auf die einseitige Ablenkung beschränken darf, was eine bessere Ausnutzung der Scale erlaubt; es wurde darum stets in nachstehender Reihenfolge gearbeitet: 1. Beiderseits Lösungsmittel; 2. vorn Lösungsmittel, hinten Lösung. Nach je zwei Lösungen wurde wieder eine Controlmessung mit beiderseits Lösungsmittel eingeschaltet. Nachdem der Apparat definitiv gefüllt war, wurde er etwa 10—15 Minuten sich selbst überlassen und nur zur Beschleunigung des Temperaturausgleiches ab und zu beiderseits innen bez. im Wasserbad gerührt. Die Temperaturmessung geschah an einem in $\frac{1}{10}^\circ$ getheilten Thermometer, dessen Gefäss sich im Wasserbad an der Wand des Gefässes G in mittlerer Höhe befand.

In der Voraussetzung, dass der Temperatúrausgleich zwischen beiden Prismen erfolgt ist und die Aussentemperatur nicht stark schwankt, kann aus einer falschen Temperaturbestimmung bei der vorliegenden Methode nur durch die *Differenz* der Temperaturcoefficienten der beiden Flüssigkeiten eine falsche Bestimmung von $n_2 - n_1$ erfolgen. Dass diese Voraussetzungen, nachdem die Flüssigkeiten einige Zeit in dem Gefäss gestanden hatten, zutrafen, davon konnte man sich durch folgendes überzeugen. Man rührte das Bad um, dann die Flüssigkeit des einen und hierauf die des anderen Prismas. Aenderte sich nach jeder dieser drei Manipulationen die Einstellung nicht oder nur noch um 0,1 mm, so wurde der Temperatúrausgleich als geschehen angenommen und die endgültigen Ablesungen im Fernrohr und am Thermometer gemacht. Da es infolge äusserer Umstände meistens nicht möglich war, die Temperatur des Beobachtungsraumes constant zu erhalten, musste der Einfluss der Temperatur rechnerisch eliminirt und hierzu einige Hilfsversuche angestellt werden.

Es wurde für jeden gelösten Körper die Abweichung der Temperaturcoefficienten von Lösung und Lösungsmittel bei einer mittleren Concentration bestimmt und daraus die der anderen Concentrationen unter Annahme eines proportionalen Ganges dieser Grösse berechnet; ein Verfahren, das, da es sich überhaupt nur um kleine Beträge handelt, erlaubt war. Der so definirte und entsprechend in Rechnung zu setzende Correctionsfactor sei mit Δn bezeichnet.

Der Gehalt der Lösungen an den gelösten Stoffen ist in Procent angegeben und bedeutet die in 100 g Lösung enthaltene Anzahl Gramm des gelösten Körpers. Da bei Flüssigkeiten mit so hohem Dampfdruck wie CS_2 (und Aether) Concentrationsänderungen beim Einfüllen der Lösungen sich oft nicht vermeiden lassen, so dürfte hierin die Ursache mancher Abweichungen in den Beobachtungen zu suchen sein.

Die Beobachtungen. Der Winkel α wurde auf einem Abbe'schen Spectrometer, dessen Mikrometermikroskope direct 10" ergeben, zu $57^\circ 58' 40''$ gemessen.

Die Messungsergebnisse sind in den folgenden Tab. 1—6 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

$$\Delta n = + 0,000\,002\,1 \cdot p.$$

p	t	$n_2 - n_1(t)$	$n_2 - n_1(17,5^\circ)$	$n_2 - n_1(17,5^\circ)$ p
1,227 %	17,5°	0,002 87	0,002 87	0,002 32
3,105	17,1	0,007 32	0,007 32	2 36
5,105	18,1	0,011 97	0,011 96	2 343
9,118	17,8	0,021 83	0,021 82	2 393
13,89	17,7	0,033 97	0,033 96	2 445
18,74	17,8	0,046 39	0,046 38	2 475
26,44	17,1	0,067 48	0,067 50	2 554
(100	—	—	—	0,0041) ¹⁾

Tabelle 2.

Naphtalin in Schwefelkohlenstoff.

$$\Delta n = - 0,000\,003\,6 \cdot p.$$

p	t	$n_2 - n_1(t)$	$n_2 - n_1(16,2^\circ)$	$n_2 - n_1(16,2^\circ)$ p
9,18 %	16,1°	-0,000 48	-0,000 48	-0,000 058
19,8	16,3	0,000 95	0,000 96	048s
26,8	16,2	0,001 30	0,001 30	048s

Tabelle 3.

Paraffinöl in Schwefelkohlenstoff.

$$\Delta n = - 0,000\,003\,2 \cdot p.$$

p	t	$n_2 - n_1(t)$	$n_2 - n_1(16,0^\circ)$	$n_2 - n_1(16,0^\circ)$ p
9,96 %	15,7°	-0,023 17	-0,023 16	-0,002 325
19,89	15,0	0,043 82	0,043 76	2 200
30,84	16,8	0,063 47	0,063 55	2 061
39,86	15,8	0,078 46	0,078 43	1 968
48,24	16,0	0,091 13	0,091 13	1 889
(100	—	—	—	-0,001 48)

1) A. Schrauf, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien
41. p. 769. 1860.

Tabelle 4.

Ricinusöl in Schwefelkohlenstoff.

$$\Delta n = -0,000\,004 \cdot p.$$

p	t	$n_2 - n_1(t)$	$n_2 - n_1(14,5^\circ)$	$\frac{n_2 - n_1(14,5^\circ)}{p}$
4,84 %	14,7°	-0,010 73	-0,010 74	-0,002 220
10,37	14,6	0,022 39	0,022 40	2 160
18,48	14,4	0,038 36	0,038 37	2 076
28,30	14,3	0,056 35	0,056 35	1 991
37,39	14,3	0,071 41	0,071 41	1 910
(100	—	—	—	-0,001 52)

Tabelle 5.

Aethyläther in Schwefelkohlenstoff.

$$\Delta n = -0,000\,003 \cdot p.$$

p	t	$n_2 - n_1(t)$	$n_2 - n_1(16,0^\circ)$	$\frac{n_2 - n_1(16,0^\circ)}{p}$
2,264 %	16,3°	-0,012 20	-0,012 20	-0,005 39
4,99 ₆	15,6	0,024 68	0,024 67	4 939
10,24	15,8	0,048 94	0,048 93	4 778
15,43	16,2	0,070 12	0,070 13	4 545
20,56 ₅	15,8	0,090 57	0,090 56	4 404
(100	—	—	—	-0,002 76 ¹⁾)

Tabelle 6.

Chloroform in Schwefelkohlenstoff.

$$\Delta n = -0,000\,003 \cdot p.$$

p	t	$n_2 - n_1(t)$	$n_2 - n_1(16,0^\circ)$	$\frac{n_2 - n_1(16,0^\circ)}{p}$
5,44 %	15,6°	-0,009 89	-0,009 88	-0,001 817
10,19	15,6	0,018 50	0,018 48	1 814
15,33	16,1	0,027 83	0,027 84	1 816
20,16	15,6	0,036 61	0,036 58	1 814
23,68	16,4	0,053 99	0,054 03	1 820
41,02	16,2	0,074 63	0,074 66	1 820
49,28	16,4	0,089 73	0,089 81	1 822
(100	—	—	—	-0,001 835)

Zum Vergleich ist in Klammern — mit Ausnahme der Naphtalinlösung — beigefügt die durch 100 dividirte Differenz

1) H. Landolt, Pogg. Ann. 122. p. 545. 1864.

des Brechungsvermögens des Lösungsmittels und des reinen gelösten Körpers. Für Chloroform, Ricinusöl und Paraffinöl

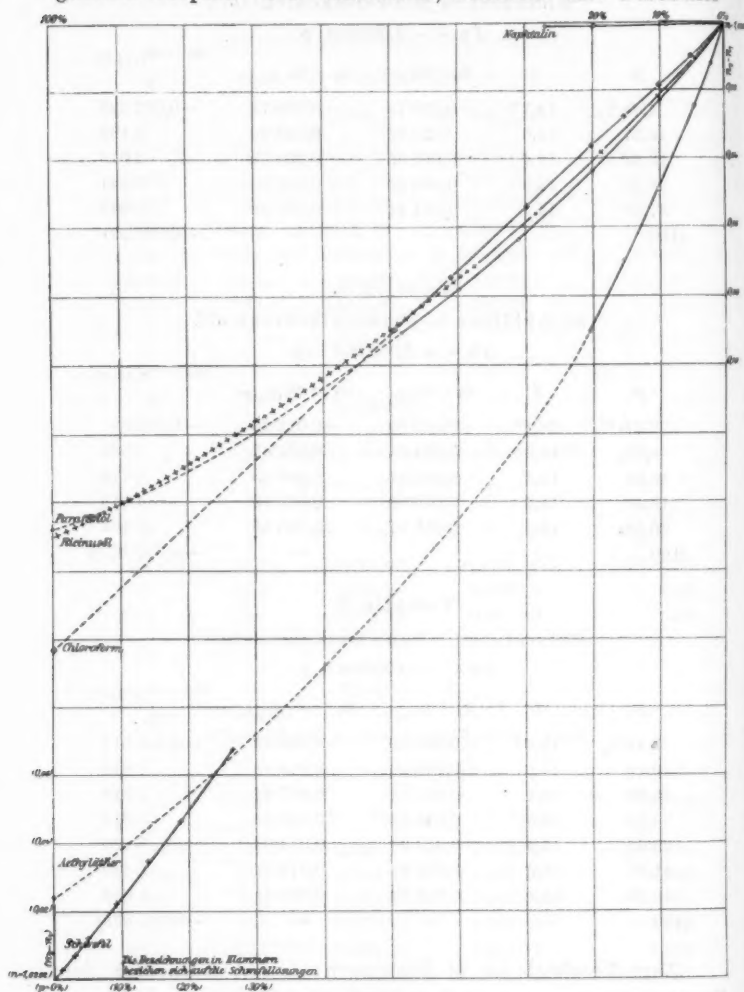


Fig. 4.

wurden die Werte direct ermittelt, die übrigen Zahlen sind an den genannten Stellen entlehnt.

Die Messungen für Schwefel stimmen mit denen Berghoff's¹⁾ für die Concentrationen von 9—20 Proc. überein; für die geringeren Gehalte ist die Uebereinstimmung weniger gut.

Die Lösungen des Chloroforms zeigen einen (fast) geradlinigen Verlauf der Aenderung des Brechungsvermögens mit der Verdünnung (vgl. Fig. 4). Im Gegensatz hierzu steht der Charakter der Curven aller anderen untersuchten Körper welche mit wachsendem Brechungsvermögen der Lösung eine Zunahme der Differenz $n_2 - n_1$ ergeben. Die Aenderungen des Brechungsvermögens, welche der Lösung von Naphtalin entsprechen, sind zu gering, um das Verhalten desselben zum Ausdruck zu bringen.

Darmstadt, Physik. Institut der Techn. Hochschule.

1) V. Berghoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 15. p. 431. 1894.

(Eingegangen 24. April 1902.)

14. Ueber die Verwendung der Resonanz bei der drahtlosen Telegraphie; von Max Wien.

Die Telegraphie ohne Draht ist bisher vor allem nach der Richtung ausgebildet, auf möglichst weite Entfernungen hin Zeichen mit Sicherheit zu übertragen. So interessant diese Versuche sind, so bleibt ihr praktischer Wert sehr beschränkt, wenn es nicht gelingt, Empfänger und Sender so einzurichten, dass nur die für einander bestimmten Apparate miteinander in Connex treten, die von den übrigen Sendern herrührende Wellen jedoch keine Störung verursachen. Um praktische Fälle herauszugreifen, wo die Aufgabe noch verhältnismässig leicht liegt, so muss es möglich sein 1. für eine Besatzung einer eingeschlossenen Festung mit einer aussen operirenden Entsatzarmee Nachrichten auszutauschen, *ohne dass der dazwischen liegende Feind sie abfangen kann*, 2. für zwei Schiffe, die etwa in derselben Entfernung an einer Station vorbeifahren, *gleichzeitig* mit derselben Nachrichten auszutauschen. Falls die Entfernung der Schiffe verschieden ist, oder ein gleichzeitiges Telegraphiren mit einer grösseren Anzahl von Schiffen möglich sein soll, wird die Lösung natürlich weit schwieriger.

Der einzige Weg, um die Aufgabe zu lösen, scheint die Verwendung der Resonanz zu sein, d. h. es werden Sender und Empfänger aufeinander eingestimmt; der Sender schickt nur Wellen einer bestimmten Periode aus, der Empfänger soll nur auf diese stark reagiren, für alle übrigen Perioden jedoch unempfindlich sein. Nur *ausgesprochene* Resonanz kann zum Ziele führen; ob eine solche möglich ist, hängt von Schwingungszahl und Dämpfung der elektrischen Systeme ab.

Wir stellen uns zunächst folgende Frage: Es treffen zwei gleich starke Wellenzüge auf einen Empfänger, der eine Wellenzug ist mit ihm im Unisono, der andere verstimmt, wie viel

empfindlicher muss der Empfänger für den gleich gestimmten Wellenzug sein, damit mit Sicherheit und ohne Störung telegraphirt werden kann?

Jeder, der einmal mit elektrischen Schwingungen gearbeitet hat, wird es wohl unangenehm empfunden haben, dass die Funkenentladung nicht immer gleich „wirksam“ ist, und dass der Cohärer nicht immer gleich empfindlich bleibt. Wir nehmen an, dass diese Schwankungen der Amplitude der auftreffenden Wellen einerseits, der Empfindlichkeit des Cohärsers andererseits nach oben und nach unten nur 10 Proc. betragen. Man muss jedoch damit rechnen, dass ein starker Wellenzug der falschen Schwingungszahl einmal gerade in einem empfindlichen Moment des Cohärsers eintrifft, und umgekehrt ein schwacher richtiger Wellenzug in einem unempfindlichen Moment des Cohärsers. Hieraus ergibt sich, dass, wenn man mit Sicherheit keine Störung von den falschen Wellen haben will, hingegen mit Sicherheit jeder richtige Wellenzug auf den Cohärer wirken soll, die Empfindlichkeit des Empfängers für die richtige Schwingungszahl mindestens die doppelte sein muss, wie für jede andere vorkommende Schwingung: das „Empfindlichkeitsverhältnis“ ist gleich oder grösser als zwei.

Je weiter die Schwingungszahl der auftreffenden Wellen von der des Empfängers entfernt ist, um so unempfindlicher ist der Empfänger. Nennen wir die Differenz der Schwingungszahlen, für welche die Empfindlichkeit einen bestimmten Bruchteil der maximalen beträgt „notwendige Dissonanz“, so ist es klar, dass die notwendige Dissonanz um so kleiner sein wird, je spitzer die Resonanzcurve verläuft, je geringer also die Dämpfung ist. Wir werden mit um so mehr Schwingungszahlen gleichzeitig telegraphiren können, je kleiner die notwendige Dissonanz ist. Wenn andererseits die Entfernung der verschiedenen Sender von dem Empfänger verschieden ist, so muss berücksichtigt werden, dass die Wellen mit verschiedener Stärke eintreffen: es wird daher das Empfindlichkeitsverhältnis dann viel grösser genommen werden müssen als zwei. Damit steigt die „notwendige Dissonanz“ und die Anzahl der Schwingungszahlen, mit denen man gleichzeitig telegraphiren kann, sinkt.

Schwingungszahl und Dämpfung. Die Wellenlänge $\lambda^1)$ der für die drahtlose Telegraphie dienenden Schwingungen ist durch die „Masthöhe“ $l = (\lambda/4)$ bestimmt. Wegen der durch Gebäude, Hügel etc. verursachten Störungen kann man mit der Masthöhe wohl nicht unter 25 m heruntergehen. Da Drachen oder Ballons sich nicht bewährt zu haben scheinen, so kann man praktisch wohl kaum über 150 m hinausgehen. Man kann nun die Wellenlänge noch künstlich verlängern, indem man den Draht parallel der Erde weiter zieht oder eine Inductionsrolle vorschaltet, jedoch dürfte man über eine Wellenlänge von 1000 m nicht hinauskommen; wenigstens ist man bisher nicht darüber hinausgegangen. Wir haben demnach als Grenzen der Wellenlänge $\lambda = 100$ und 1000 m, der Frequenz $N = 3 \cdot 10^6$ bis $3 \cdot 10^5$, der Schwingungszahl in 2π Secunden $n = 1,88 \cdot 10^7$ bis $1,88 \cdot 10^6$.

Die *Dämpfung* ist verursacht 1. durch Joule'sche Wärme in den Drähten, 2. durch Energieverlust im Dielektricum der Condensatoren, 3. durch die Funkenstrecke, 4. durch Strahlung.

Die Joule'sche Wärme ist gegenüber den anderen Verlusten ausser bei geschlossenen Systemen ohne Funkenstrecke durchaus zu vernachlässigen; sie lässt sich in jedem Falle nach bekannten Formeln berechnen. Ueber den Energieverlust im Dielektricum ist für schnelle Schwingungen wenig bekannt. Bei manchen Glassorten und bei Glimmer dürfte derselbe nicht unbedeutend sein, wie man aus Messungen bei langsamen Schwingungen schliessen kann.²⁾ Für messende Versuche auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie wäre es anzuraten, diesen Energieverlust principiell auszuschliessen, indem man Luft oder besser Oelcondensatoren anwendet. Da man auf diese Weise in der Lage ist, den Verlust stets zu umgehen, so habe ich ihn im Folgenden nicht berücksichtigt. Die Dämpfung durch die Funkenstrecke ist ebenfalls leider noch wenig untersucht. Bjercknes³⁾ giebt an, dass er für einen 0,7 mm langen Funken einen Widerstand von 11 Ohm aus Resonanzversuchen gefunden hätte. Hingegen schrieb

1) Am Schlusse der Abhandlung ist eine Tabelle der Bezeichnungen angefügt.

2) J. Hanauer, Wied. Ann. 62. p. 310. 1898.

3) V. Bjercknes, Wied. Ann. 55. p. 120. 1895.

mir Hr. Professor Braun, dass er nach seinen Resonanzversuchen den Funkenwiderstand *höchstens* auf einige Zehntel Ohm schätze.¹⁾ Es ist möglich, dass je nach der übergehenden Elektrizitätsmenge der Widerstand grösser oder kleiner ausfällt. Dafür spricht, dass bei Einschaltung grosser Capacitäten, also bei grossen Elektrizitätsmengen stets verhältnismässig geringe Dämpfung durch den Funken beobachtet wurde. Dieser Punkt, der für die ganze Frage der Funkentelegraphie von principieller Bedeutung ist, bedarf dringend der Aufklärung. Im Folgenden habe ich den Funkenwiderstand zu 1 Ohm angenommen; ein Wert, der bei den grossen Elektrizitätsmengen, welche in Frage kommen, jedenfalls nicht zu niedrig gegriffen sein dürfte.

Die Dämpfung durch Strahlung ist bei geraden, freientendenden Drähten bei weitem die stärkste. Abraham²⁾ berechnet das durch Strahlung bewirkte logarithmische Decrement für einen Draht von der Länge l und dem Radius r , dessen eines Ende mit der Erde verbunden ist, zu

$$\frac{2,44}{\ln \frac{2l}{r}}$$

Bei $r = 1$ mm ergibt sich hieraus für

$$l = \frac{\lambda}{4} = 25 \text{ m}, \quad \gamma = 0,23,$$

für

$$l = \frac{\lambda}{4} = 250 \text{ m}, \quad \gamma = 0,19.$$

Ich werde im Folgenden, falls das System aus einem freientendenden Draht besteht, das aus allen oben genannten Ursachen herrührende logarithmische Decrement, da es doch nur auf die Grössenordnung ankommt, zu $\frac{1}{4}$ annehmen.

Eine Schwierigkeit für die theoretische Betrachtung liegt noch in der Undefinirtheit des Cohärers, worauf Hr. Braun³⁾ aufmerksam macht. Mag er nun als grosse Capacität oder als grosser Widerstand wirken, jedenfalls dürfte sich eine Form seiner Verbindung mit dem Empfänger finden lassen, wo er dessen Schwingungen und die eventuelle Resonanz nicht stört. In den folgenden Entwicklungen kann natürlich auf eine

1) Vgl. F. Braun, Physik. Zeitschr. 3. p. 146. 1902.

2) M. Abraham, Phys. Zeitschr. 2. p. 329. 1901.

3) F. Braun, l. c. p. 143.

eventuelle, unbekannte Wirkung des Cohärers keine Rücksicht genommen werden.

Einfache Systeme.

Sowohl Marconi wie Slaby und Arco arbeiteten zunächst mit einem einfachen Sendersystem, das im Princip aus einem verticalen, isolirten Draht (Mast) besteht, dessen Potential erhöht wird, bis es sich durch eine Funkenstrecke zur Erde entlädt. Der Empfänger ist entsprechend eingerichtet. Offenbar ist das Ganze weiter nichts als ein langer Hertz'scher Oscillator mit Resonator. Die Verbindung mit der Erde wirkt wie ein Spiegel, sodass das Ganze einem freien Draht von doppelter Länge gleich zu setzen ist (Abraham).

Die Theorie der Resonanz zweier Hertz'scher Systeme, die so weit voneinander entfernt sind, dass die Rückwirkung zu vernachlässigen ist, hat V. Bjerknes¹⁾ gegeben. Der Cohärer wird durch die im Empfänger erregten, schnell wechselnden Potentialdifferenzen in Wirksamkeit gesetzt. Es kommt auf die Höhe der *maximalen* Amplitude des Potentials der in dem Empfänger erregten anschwellenden und wieder abschwelenden Schwingungen an. Für dieses Maximum M findet Bjerknes bei auf Unisono gestimmten Sender und Empfänger:

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h_1} \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^{\frac{h_2}{h_1 - h_2}}.$$

Hierin ist \mathfrak{A} ein Intensitätsfactor, n die Schwingungszahl in 2π Secunden, h_1 und h_2 die Dämpfungen im Sender und Empfänger.

Für $h_2 = 0$ wird

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h_1},$$

für $h_1 = h_2$ wird

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h_1} \cdot \frac{1}{e}.$$

Verminderung der Dämpfung im Empfänger hilft daher nicht allzuviel, da die Amplitude für verschwindende Dämpfung nur e mal so gross ist, wie für $h_1 = h_2$. Da wir gleiche Form von Sender und Empfänger vorausgesetzt haben, so sind h_1 und h_2 annähernd gleich.

1) V. Bjerknes, l. c.

Für gleiche Dämpfung $h_1 = h_2 = h$, aber ungleiche Schwingungszahl (n_1 und n_2) wird:

$$M = \frac{\mathfrak{M}}{n_1 + n_2} e^{-\frac{2h}{n_1 - n_2} \operatorname{arctg} \frac{n_1 - n_2}{2h}} \cdot \frac{1}{\sqrt{h^2 + \left(\frac{n_1 - n_2}{2}\right)^2}}.$$

M für $n_1 = n_2$ also für Unisono, dividirt durch den Wert von M für irgend eine Dissonanz ($n_1 - n_2$), giebt das oben (p. 687) definirte „Empfindlichkeitsverhältnis“. Das Wachsen des Empfindlichkeitsverhältnisses mit der Dissonanz wird am einfachsten dargestellt in seiner Abhängigkeit von $n_1 - n_2 / 2h$. Bei der Berechnung der folgenden Tabelle ist $n_1 + n_2 = 2n$ gesetzt, also angenommen, dass die Dissonanz nur klein ist.

$\frac{n_1 - n_2}{2h}$	0	1	2	3	4	10	20	30
Empfindlichkeitsverhältnis	1	1,14	1,41	1,76	2,11	4,31	7,93	11,6

Wir haben oben für das Empfindlichkeitsverhältnis bei dem gerade noch eine sichere Verständigung ohne Störung wahrscheinlich ist, den Wert 2 angenommen. Aus der Tabelle ergibt sich, dass die dafür „notwendige Dissonanz“ sich aus

$$\frac{n_1 - n_2}{2h} = 3,7 \text{ zu } n_1 - n_2 = 7,4h$$

berechnet. Hieraus

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{7,4h}{n_2} + 1 = \frac{7,4h}{2\pi N_2} + 1 = 1 + \frac{3,7\gamma}{\pi}.$$

Das logarithmische Decrement γ hatten wir oben für einen einfachen verticalen Draht zu $1/4$ gefunden. Mithin

$$\frac{n_1}{n_2} = 1 + \frac{3,7}{4\pi} = 1,30.$$

Bei gleicher Entfernung aller Sender wird man hiernach mit folgenden Wellenlängen gleichzeitig telegraphiren können, ohne dass eine Störung wahrscheinlich ist: 100, 130, 169, 220, 286, 371, 482, 627, 815, also kann man, wenn man als Grenzen der verwendbaren Wellenlängen 100 und 1000 m ansieht, mit neun Sendern gleichzeitig Nachrichten austauschen.

Vermuthlich ist nun das Empfindlichkeitsverhältnis mit 2 zu niedrig gegriffen; nehmen wir es zu 4 an, so wird $n_1 - n_2 = 18h$ und die Anzahl der möglichen Wellenlänge sinkt auf 5: 100, 171, 293, 500, 855 m. Wenn wir nun noch die

Bedingung fallen lassen, dass die Entfernung aller Sender von dem Empfänger gleich sein soll, und eine Verringerung der Entfernung auf ein Drittel zulassen, so steigt die notwendige Dissonanz auf $n_1 - n_2 = 164h$ und wir haben nur noch zwei mögliche Wellenlängen 100 und 355 oder auch 282 und 1000 m.

Slaby und Arco haben bei ihren bekannten Versuchen dieses von der Theorie als möglich hingestellte Resultat gerade erreicht. Sie haben auf eine Entfernung von 4 km mit einer Wellenlänge von 140 m und auf eine Entfernung von 14 km mit einer Wellenlänge von 600 m *gleichzeitig* ohne Störung telegraphirt.

Für die praktische Verwendung genügen offenbar diese Resultate nicht: die Resonanz ist lange nicht scharf genug, die notwendigen Dissonanzen zu gross. Ausserdem ist bei diesem „einfachen“ System die Energie der ausgesandten Wellen, wie wir sogleich besprechen werden, verhältnismässig klein.

Gekoppelte Systeme.

Einen grossen Fortschritt¹⁾ in der drahtlosen Telegraphie bedeutet die Einführung *gekoppelter Systeme* durch F. Braun.¹⁾ Die elektrischen Schwingungen werden nicht in dem stark gedämpften Mast selbst erregt, sondern in einem schwachgedämpften primären elektrischen System mit grosser Capacität, also grossem Energievorrat, und von hier aus entweder elektromagnetisch oder direct auf den Mast übertragen. Die von ihm ausgestrahlte Energie wird daher zunächst wieder von dem primären System aus ersetzt und auf diese Weise die Schwingung länger aufrecht erhalten.

Aus einem bekannten akustischen Analogon wird die Wirkungsweise der Koppelung am besten hervorgehen: Man kann eine Stimmgabel durch eine gleichgestimmte andere in grösserer Entfernung zum Mittönen bringen, wenn man beide Stimmgabeln auf Resonanzkästen setzt. Die Stimmgabeln allein wirken wenig aufeinander, weil ihre Ausstrahlung zu gering ist. Die Resonanzkästen allein ebenfalls nicht: ihr Energievorrat ist klein, die Ausstrahlung gross, daher sind die Schwingungen zu schnell gedämpft. Die Resonanzkästen

1) Die Bedeutung dieses Fortschrittes wird vielleicht am besten dadurch charakterisirt, dass sowohl Marconi als Slaby inzwischen zu der Braun'schen Methode der gekoppelten Systeme übergegangen sind (vgl. F. Braun, Physik. Zeitschr. 3. p. 148. 1901).

müssen mit den Stimmgabeln gekoppelt werden, damit die von dem aussendenden Resonanzkasten abgegebene Energie wieder ersetzt und die von dem empfangenden Resonanzkasten aufgenommene Energie aufgespeichert werden kann.

Braun hat die Koppelung zunächst bei dem Sender durchgeführt. Das primäre System ist „geschlossen“, d. h. es strahlt wenig Energie aus und besteht in einem Condensator (C_1) und einer Inductionsrolle (L_1). An dieses System ist entweder elektromagnetisch (Fig. 1) oder direct (Fig. 2) der eigentliche Sender in Form eines verticalen Drahtes gekoppelt.

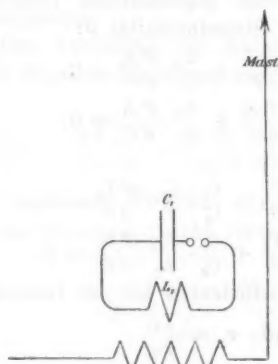


Fig. 1.

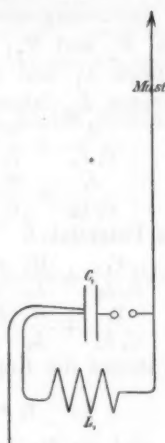


Fig. 2.

Das Princip ist bei beiden Methoden dasselbe: die directe Methode ist theoretisch nicht ganz so übersichtlich, ich werde daher den folgenden Betrachtungen die elektromagnetische Koppelung zu Grunde legen.

Die allgemeine Theorie der Resonanzschwingungen gekoppelter, gedämpfter Systeme habe ich in einer früheren Arbeit¹⁾ gegeben. Es ist dort nur die Kraft- oder elektrische Koppelung eingehender behandelt. Von der Beschleunigungs- oder elektromagnetischen Koppelung ist der Nachweis geführt, dass sie sich nur durch Grössen zweiter Ordnung von der Kraftkoppelung unterscheidet (d. h. durch Grössen von der

1) M. Wien, Wied. Ann. 61. p. 151. 1897.

Ordnung des Einflusses der Dämpfung auf die Schwingungszahl). Da es hier nur auf die Grössenordnung ankommt, so können wir die Resultate der Theorie der Kraftkoppelung direct auf die elektromagnetische Koppelung anwenden.

Die Uebertragung der Gleichungen von elastischen auf elektrische Systeme ist in der Arbeit nur für die Stromintensität vorgesehen, wir haben es hier mit Schwingungen des Potentials zu thun, und müssen zunächst sehen, welche Aenderungen die Formeln dadurch erleiden.

Die Differentialgleichungen für die freien Schwingungen zweier elektromagnetisch gekoppelter Systeme mit den Widerständen W_1 und W_2 , den Selbstpotentialen L_1 und L_2 , den Capacitäten C_1 und C_2 und dem gegenseitigen Inductionscoefficienten L_{12} lauten für die Stromintensität J :

$$\frac{J_1}{C_1 L_1} + \frac{W_1}{L_1} \frac{d J_1}{d t} + \frac{d^2 J_1}{d t^2} + \frac{L_{12}}{L_1} \frac{d^2 J_2}{d t^2} = 0,$$

$$\frac{J_2}{C_2 L_2} + \frac{W_2}{L_2} \frac{d J_2}{d t} + \frac{d^2 J_2}{d t^2} + \frac{L_{12}}{L_2} \frac{d^2 J_1}{d t^2} = 0,$$

für das Potential V

$$\frac{V_1}{C_1 L_1} + \frac{W_1}{L_1} \frac{d V_1}{d t} + \frac{d^2 V_1}{d t^2} + \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{L_{12}}{L_1} \frac{d^2 V_2}{d t^2} = 0,$$

$$\frac{V_2}{C_2 L_2} + \frac{W_2}{L_2} \frac{d V_2}{d t} + \frac{d^2 V_2}{d t^2} + \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{L_{12}}{L_2} \frac{d^2 V_1}{d t^2} = 0.$$

Während die Koppelungscoefficienten bei der Intensität J

$$\tau_1 = \frac{L_{12}}{L_1} \quad \text{und} \quad \tau_2 = \frac{L_{12}}{L_2}$$

waren, sind sie für das Potential:

$$\tau_1 = \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{L_{12}}{L_1} \quad \text{und} \quad \tau_2 = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{L_{12}}{L_2}.$$

Wir nehmen wieder eine genaue Uebereinstimmung der Schwingungszahlen der beiden Systeme an dann ist

$$n_1 = \frac{1}{L_1 C_1} = n_2 = \frac{1}{L_2 C_2}$$

und

$$\tau_1 = \frac{L_{12}}{L_2}, \quad \tau_2 = \frac{L_{12}}{L_1}.$$

Demnach erhalten wir die Potentialgleichungen aus den Intensitätsgleichungen, wenn wir τ_1 und τ_2 vertauschen.

Auf die Berechnung der Schwingungszahl und Dämpfung der gemeinsamen Schwingungen hat das keinen Einfluss, weil darin nur das Product der Koppelungscoefficienten $\tau_1 \tau_2 = \tau^2$

vorkommt, jedoch hängt das Verhältnis der Amplituden im primären und secundären System von τ_1 und τ_2 selbst ab.

Die Resultate der Theorie waren kurz folgende: *Es entstehen in beiden Systemen zwei voneinander unabhängige Schwingungen mit im allgemeinen verschiedenen Schwingungszahlen und Dämpfungen:*

$$V_1 = A_1 e^{-\delta_1 t} \sin(\nu_1 t + \varphi_1) + B_1 e^{-\delta_2 t} \sin(\nu_2 t + \psi_1),$$

$$V_2 = A_2 e^{-\delta_1 t} \sin(\nu_1 t + \varphi_2) + B_2 e^{-\delta_2 t} \sin(\nu_2 t + \psi_2).$$

$\nu_1, \nu_2, \delta_1, \delta_2$ und $A_2/A_1, B_2/B_1$ hängen von den Constanten der beiden Einzelsysteme: den Schwingungszahlen n_1 und n_2 , den Dämpfungen h_1 und h_2 und den Koppelungscoefficienten τ_1 und τ_2 ab; A_1, B_1 und die Phasendifferenzen ausserdem von den Anfangsbedingungen, d. h. von der Art der Anregung der Schwingungen.

Das Verhältnis der Amplituden in beiden Systemen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\tau_2}{\sqrt{\left\{1 + \frac{2\delta_1 h_2}{\nu_1^2 + \delta_1^2} + \frac{n^2(\delta_1^2 - \nu_1^2)}{(\nu_1^2 + \delta_1^2)^2}\right\}^2 + 4\nu_1^2 \left\{\frac{h_2}{\nu_1^2 + \delta_1^2} - \frac{n^2 \delta_1}{(\nu_1^2 + \delta_1^2)^2}\right\}^2}},$$

oder indem wir δ_1^2 neben ν_1^2 , also den Einfluss der Dämpfung auf die Schwingungszahl vernachlässigen:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\nu_1^2 \frac{L_{12}}{L_1}}{\sqrt{(\nu_1^2 - n^2)^2 + 4\left(h_2 \nu_1 - \delta_1 \frac{n^2}{\nu_1}\right)^2}}$$

und entsprechend:

$$\frac{B_2}{B_1} = \frac{\nu_2^2 \frac{L_{12}}{L_1}}{\sqrt{(\nu_2^2 - n^2)^2 + 4\left(h_2 \nu_2 - \delta_2 \frac{n^2}{\nu_2}\right)^2}}.$$

Wir haben zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

1. *Vorherrschende Koppelung* $\tau n > h_1 - h_2$ oder

$$\frac{n \cdot L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}} > \frac{W_1}{2 L_1} - \frac{W_2}{2 L_2},$$

$$\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2}, \quad \nu_1 = n + \frac{1}{2} \sqrt{\tau^2 n^2 - (h_1 - h_2)^2},$$

$$\nu_2 = n - \frac{1}{2} \sqrt{\tau^2 n^2 - (h_2 - h_1)^2},$$

also gleiche Dämpfung und verschiedene Schwingungszahlen.

2. Vorherrschende Dämpfung $\tau n < h_1 - h_2$,

$$v_1 = v_2 = n.$$

$$\delta_1 = \frac{h_1 + h_2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(h_1 - h_2)^2 - \tau^2 n^2},$$

$$\delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(h_1 - h_2)^2 - \tau^2 n^2},$$

oder angenähert

$$\delta_1 = h_1 + \frac{\tau^2 n^2}{4(h_2 - h_1)}, \quad \delta_2 = h_2 - \frac{\tau^2 n^2}{4(h_2 - h_1)},$$

also gleiche Schwingungszahlen, aber verschiedene Dämpfung.

Beide Grenzfälle lassen sich leicht an dem bekannten Beispiel für die Rückwirkung resonirender Systeme, den sympathischen Pendeln demonstrieren: Die Koppelung kann durch die Spannung des Drahtes, an dem die beiden Pendel aufgehängt sind, variiert werden. Die Dämpfung wird je nach dem Gewicht der Pendel entweder durch Umkleben mit Watte oder durch Einsenken in eine Flüssigkeit vergrößert. Durch Verändern der Fadenlänge kann man eine beliebige Dissonanz zwischen den beiden Pendeln herstellen.

Betrachten wir zunächst den ersten Grenzfall, wo die *Koppelung vorherrscht*.

Die Dämpfung ist bei beiden Schwingungsarten das arithmetische Mittel derjenigen der beiden Systeme, im besten Fall ($h_1 = 0$) kann die Dämpfung der ausgesandten Wellen auf diese Weise auf die Hälfte reducirt werden. Für unseren Zweck, die Erzeugung einer ausgebildeten Resonanz, nützt uns daher diese Art der Koppelung wenig.

Der Vorteil dieser Koppelung liegt nach einer anderen Seite hin: Das Amplitudenverhältnis A_2/A_1 ergibt sich unter Vernachlässigung der quadratischen Correctionsglieder zu:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{(n + \sqrt{\tau^2 n^2 - (h_1 - h_2)^2}) \tau_2}{\tau n}$$

oder da, wie vorausgesetzt, τn gross gegen h_1 und h_2 ist, angenähert:

$$\frac{A_2}{A_1} = (1 + \tau) \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} = \left(1 + \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right) \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \left(1 + \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right) \sqrt{\frac{C_1}{C_2}},$$

ebenso:

$$\frac{B_2}{B_1} = (1 - \tau) \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} = \left(1 - \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right) \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \left(1 - \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right) \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}.$$

Da die Schwingungszahlen der *A*- und der *B*-Schwingungen, ν_1 und ν_2 , verschieden sind, so erhalten wir *Schwebungen*. An sich dürften dieselben nicht weiter störend wirken, da sowohl im primären wie im secundären System die Amplituden der beiden Schwingungen sich dadurch zeitweilig addiren, also zu einem höheren Maximalwert des Potentials Veranlassung geben. Die Energie pendelt zwischen den beiden Systemen hin und her; die zunächst allein im primären System vorhandene Energie geht dabei zeitweilig annähernd vollständig auf das secundäre System über.

Die Phase der beiden Schwingungen im secundären System ist zunächst entgegengesetzt; nach Verlauf einer halben Schwebung ($1/2 N\tau$) ist sie jedoch gleich und wir erhalten als Maximum des Potentials — vorläufig ohne Berücksichtigung der Dämpfung —

$$V_2 = A_2 + B_2 = \{A_1 + B_1 + \tau(A_1 - B_1)\} \sqrt{\frac{L_2}{L_1}},$$

also nur wenig verschieden von

$$(A_1 + B_1) \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} \quad \text{oder von} \quad V_1 \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = V_1 \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}.$$

Mithin ist das Maximum des Potentials im secundären System $\sqrt{L_2/L_1}$ mal grösser als das Funkenpotential V_1 im primären System. Wenn man demnach die Capacität des primären Systems vergrößert und das Selbstpotential entsprechend kleiner macht, indem man einen kurzen Schliessungskreis mit nur wenigen Windungen anwendet, so kann man das Amplitudenverhältnis V_2/V_1 ganz wesentlich erhöhen. Nun ist man bei der Potentialdifferenz an der Funkenstrecke an gewisse Grenzen gebunden, da man, um „wirksame“ Funken zu erhalten, nicht über eine Schlagweite von ca. 1 cm, also ein Funkenpotential von ca. 30 000 Volt hinausgehen darf. Bei dem „einfachen“ Sender ist daher damit der Maximalwert des Potentials gegeben, bei dem gekoppelten Sender kann derselbe, wie gesagt, etwa auf das $\sqrt{L_2/L_1}$ fache erhöht werden.

Wegen der Dämpfung muss hier noch eine kleine Correction eingeführt werden: während der Zeit einer halben Schwebung ($1/2 N\tau$), bis die Maximalamplitude im secundären System erreicht ist, wird die Schwingung gedämpft, und

zwar ist die Amplitude mit $e^{-\delta_1/2N\tau}$ zu multipliciren, sodass der definitive Ausdruck für das Amplitudenverhältnis lautet:

$$\frac{V_2}{V_1} = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} e^{-\delta_1/2N\tau}.$$

Als Beispiel soll hier und im Folgenden immer eine mittlere Wellenlänge, also $\lambda = 300$ m, bei der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Demnach haben wir eine Masthöhe von ca. $l = 75$ m, eine Schwingungszahl in der Secunde $N = 10^6$ und in 2π Secunden $n = 2\pi \cdot 10^6$. Die Constanten des primären Systems seien:

$$L_1 = 1000 \text{ cm}, \quad C_1 = \frac{1}{n^2 L_1} = 0,0253 \text{ Mikrof.},$$

$$W_1 (\text{Funkenstrecke}) = 1 \text{ Ohm.}$$

Bei dem secundären System, dem Mast, ist:

$$L_2 = 4l \left(\ln \frac{4l}{r} - 1 \right) = 3,5 \cdot 10^6, \quad C_2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ Mikrof.},$$

$$W_2 = 2 L_2 N \gamma = 175 \text{ Ohm.}^1)$$

Hieraus

$$h_1 = \frac{W_1}{2 L_1} = 5 \cdot 10^6, \quad h_2 = 2;5 \cdot 10^5.$$

Wenn wir die gegenseitige Induction $L_{12} = 10^4$ annehmen²⁾, so wird $\tau = 0,535$, $n\tau = 3,4 \cdot 10^6$ und die Schwingungszahlen und Dämpfungen der entstehenden Wellenzüge:

$$\nu_1 = 4,58 \cdot 10^6, \quad \nu_2 = 7,98 \cdot 10^6,$$

$$\frac{\nu_1}{2\pi} = 0,72 \cdot 10^6, \quad \frac{\nu_2}{2\pi} = 1,27 \cdot 10^6,$$

$$\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2} = 3,75 \cdot 10^6,$$

das logarithmische Decrement:

$$0,375 = \frac{1}{2,67}.$$

1) Es ist dies der Wert des Widerstandes, durch den die Wirkung aller übrigen Energieverluste ersetzt werden würde — „wirksamer Widerstand“.

2) Um eine gegenseitige Induction zu ermöglichen, muss am unteren Ende des Mastes eine Inductionsrolle eingeschaltet und dieser dafür etwas kürzer gemacht werden (vgl. Braun, „Drahtlose Telegraphie durch Wasser und Luft“, Leipzig 1901).

Das Amplitudenverhältnis V_2/V_1 ist angenähert gleich

$$\sqrt{\frac{C_1}{C_2}} = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \sqrt{350} = 18,7$$

oder mit Berücksichtigung der Dämpfung

$$18,7 \cdot e^{-\delta_1/2 N \tau} = 18,7 \cdot 0,70 = 13,1.$$

Wenn demnach das primäre System eine Potentialamplitude von 30000 Volt besass, so erhält das secundäre System eine solche von ca. 400000 Volt. Diese starke Steigerung des Potentials durch eine derartige Koppelung ist sowohl von Braun als auch von Slaby und Arco nachgewiesen und in ihren Vorträgen demonstriert worden.

Die in dem Condensator C_1 aufgespeicherte Energie ist verhältnismässig klein:

$$\frac{C_1 V^2}{2} = \frac{2,53 \cdot 10^{-17} (30000 \cdot 10^9)^2}{2} = 1,15 \cdot 10^8 \text{ Erg} = 11,5 \text{ Watt-Sec.}$$

Die „Leistung“ wird jedoch wegen der Kürze der Zeit, in der die Energie aufgebraucht wird, sehr gross. Nehmen wir an, dass die ausgestrahlte Energie während der Zeit, in der die Anfangsamplitude auf $1/e$ ihres Wertes sinkt, gleich $1/3$ der Gesamtenergie ist — ein sehr grosser Teil wird in dem Funken verbraucht —, so erhalten wir, da das logarithmische Decrement gleich $1/2,67$ war, während dieser Zeit von 2,67 Schwingungen eine mittlere Leistung von

$$\frac{11,5}{3 \cdot 2,67 \cdot 10^{-6}} \text{ Watt} = 1437 \text{ Kilowatt oder } 1955 \text{ Pferdekraften.}$$

Auf dieser explosionsartigen Aussendung von Energie, und darauf, dass der Cohärer kein integrierender Apparat ist, sondern auf Leistung reagiert, beruht die Möglichkeit der drahtlosen Telegraphie auf weite Entfernung.

Wir kommen jetzt zu dem Grenzfall 2, wo die Dämpfung die Koppelung überwiegt. Dann ist $\nu_1 = \nu_2 = n$ und

$$\delta_1 = h_1 + \frac{\tau^2 n^2}{4(h_2 - h_1)}, \quad \delta_2 = h_2 - \frac{\tau^2 n^2}{4(h_2 - h_1)}.$$

Wenn τn klein ist und h_2 gross gegen h_1 , so haben wir offenbar eine stark gedämpfte Schwingung (δ_2), die, da sie schnell verschwindet und eine sehr geringe Energie besitzt, uns nicht weiter interessiert, und eine schwach gedämpfte Schwingung (δ_1), bei der die Dämpfung nicht viel grösser ist als h_1 . Demnach

können wir durch diese Art der Koppelung die Dämpfung herabdrücken, jedoch wird auf der anderen Seite wegen der losen Koppelung die Maximalamplitude des Potentials lange nicht so hoch, wie bei der vorigen Art der Koppelung. Das Amplitudenverhältnis ergibt sich einfach zu:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n \tau_2}{2(h_2 - \delta_1)}$$

oder da δ_1 klein gegen h_2

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n \tau_2}{2 h_2} = \frac{n L_{12}}{2 W_2} \cdot \frac{L_2}{L_1}.$$

Ein Zahlenbeispiel wird wieder die Verhältnisse erläutern. Wir nehmen wie oben die Wellenlänge $\lambda = 300$ m, $N = 10^6$, $n = 2\pi \cdot 10^6$. Die Constanten des primären Systems seien:

$$L_1 = 5 \cdot 10^4, \quad C_1 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Mikrof.}, \quad h_1 = \frac{10^9}{2,5 \cdot 10^4} = 10^4, \quad \gamma_1 = \frac{1}{100},$$

die des secundären, wie oben:

$$L_2 = 3,5 \cdot 10^5, \quad C_2 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ Mikrof.}, \quad h_2 = 2,5 \cdot 10^5, \quad \gamma_2 = \frac{1}{4};$$

Die Koppelung sei lose: $L_{12} = 10^3$, $n \tau = 4,8 \cdot 10^4$, $\tau = 7 \cdot 10^{-3}$. Sie ist also beinahe 100 mal loser als bei den soeben betrachteten enggekoppelten Systemen. Hieraus ergibt sich $\delta_1 = 10^4 + 2,3 \cdot 10^3 = 1,23 \cdot 10^4$ und das logarithmische Decrement $\gamma_1 = 1,23 \cdot 10^{-2}$. Dasselbe ist demnach gegenüber dem einfachen System ($\gamma_1 = 1/4$) um mehr als das 20fache kleiner geworden.

Das Amplitudenverhältnis ist:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n L_{12}}{2 W_2} \cdot \frac{L_2}{L_1} = \frac{2\pi \cdot 10^6 \cdot 10^3}{2 \cdot 175 \cdot 10^9} \cdot \frac{3,5 \cdot 10^5}{5 \cdot 10^4} = 0,13.$$

Wir erhalten mithin jetzt an Stelle der Vergrößerung der Amplitude des Potentials eine Verkleinerung derselben durch die Koppelung, sie ist 7—8 mal so klein wie bei dem einfachen System, und ca. 100 mal so klein, wie bei dem gekoppelten System mit vorherrschender Koppelung. Mit dieser starken Verminderung der Amplitude ist die geringe Dämpfung erkauft; man erhält damit aber auch die Möglichkeit einer ausgebildeten Resonanz.

Mit Hilfe verschiedener Arten der Koppelung lässt sich mithin sowohl eine mächtige aber schnelle gedämpfte Erregung erzielen, die in grosse Ferne dringt, als auch ein langsam ab-

nehmender schwacher Wellenzug, der im stande ist, gleichgestimmte Resonatoren zu erregen, aber an allen übrigen wirkungslos vorüberzieht, — ein Kanonenschuss, der weithin hörbar ist, oder ein sanfter, langsam abklingender Stimmgabelton, der so schwach er ist, eine genau gleichgestimmte schwere Stimmgabel in merkliche Schwingungen zu bringen vermag, aber ohne Wirkung bleibt, sowie eine kleine Dissonanz vorhanden ist.

Hr. Prof. Braun war so freundlich, mir die Dimensionen seines Erregersystems in Helgoland mitzuteilen. Sehen wir zu, welchem von beiden der soeben betrachteten Grenzfälle dasselbe sich nähert.

Die Wellenlänge betrug 140 m, daher $N = 2,14 \cdot 10^6$ und $n = 1,34 \cdot 10^7$.

$L_1 = 2500$, $W_1 = 1$ Ohm, $h_1 = 2 \cdot 10^5$, $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ Mikrof.,
 $L_2 = 1,52 \cdot 10^6$, $h_2 = 5,3 \cdot 10^5$, $C_2 = 3,7 \cdot 10^{-5}$ Mikrof.,
 $L_{12} = 7 \cdot 10^3$, $n\tau = n \cdot 0,36 = 4,8 \cdot 10^6$.

Hieraus die Schwingungszahlen und Dämpfungen der entstehenden Wellenzüge:

$\nu_1 = 1,58 \cdot 10^7$, $\nu_2 = 1,10 \cdot 10^7$, $\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2} = 3,65 \cdot 10^5$
 oder ein logarithmisches Decrement von $0,17 = \frac{1}{5,9}$

$$\frac{V_2}{V_1} = e^{-\delta_1/2 N \tau} \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = 6,2.$$

Also liegt das Braun'sche System zwischen den beiden oben besprochenen Grenzfällen, jedoch ist die Koppelung vorherrschend; es werden kräftige, stark gedämpfte Wellenzüge ausgesandt, die geeignet sind, Zeichen mit Sicherheit weit zu übertragen, jedoch eine stärker ausgebildete Resonanz nicht möglich erscheinen lassen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes möchte ich nochmals hervorheben, dass in den obigen Entwicklungen eine Hypothese steckt, dass nämlich der Funkenwiderstand im primären Kreis ca. 1 Ohm beträgt. Für die Systeme mit vorherrschender Koppelung ist das ziemlich bedeutungslos, da es dabei nicht so genau auf die Dämpfung im primären Kreise ankommt, wohl aber bei dem Grenzfall 2, wo die Koppelung eine lose ist. Die Dämpfung δ_1 ist dabei annähernd gleich h_1 und diese wieder wesentlich durch den Funkenwiderstand bedingt.

Braun schätzt denselben bei seinen Versuchen, also bei einer Selbstinduction $L_1 = 2500$ cm und einer Capacität von $2,7 \cdot 10^{-8}$ Mikrof., wie gesagt, zu *höchstens* einige Zehntel Ohm. Wenn wir annehmen, dass dieser niedrige Widerstand von ca. 0,2 Ohm, auch wenn die Selbstinduction, wie es oben geschehen ist, erhöht wird, der gleiche bleibt, so können wir noch ein wesentlich geringeres logarithmisches Decrement und damit ein noch vollkommenere Resonanz erzielen. Wenn jedoch bei Erhöhung die Selbstinduction und dementsprechender Verminderung der Capacität der Funkenwiderstand steigt, so kommt es darauf an, in welchem Maasse dies der Fall ist. Wächst der Widerstand umgekehrt proportional der elektrischen Energie, also der Wurzel aus der Capacität, so kommen wir bei unserem obigen Beispiel etwa auf 1 Ohm Widerstand, was also unserer Voraussetzung entsprechen würde. Wächst der Funkenwiderstand jedoch umgekehrt proportional der Capacität selbst, so würden wir 4 Ohm Widerstand erhalten, und damit wäre eine wirklich scharfe Resonanz bei der Telegraphie ohne Draht kaum zu erreichen.

Der Empfänger.

Mit der Einrichtung des Empfängers scheint man sich viel weniger eingehend beschäftigt zu haben, wie mit der des Senders, wenigstens ist in der Literatur nur wenig darüber zu finden.

Gemäss dem akustischen Analogon der beiden resonirenden Stimmgabeln müsste der Empfänger genau das Spiegelbild des Senders sein, d. h. mit dem Mast müsste durch elektromagnetische Koppelung als secundärer Leiter ein schwach gedämpftes System mit grosser Capacität verbunden sein. Dadurch würde eine möglichst grosse *Stromstärke* im secundären System erzielt werden. Da jedoch der Cohärer auf maximale *Potentialdifferenzen* reagiert, so muss der secundäre Kreis umgekehrt so eingerichtet werden, dass die Amplitude des Potentials erhöht wird, d. h. man muss ihm eine hohe Selbstinduction und eine niedrige Capacität geben.

Nun kann man mit der Capacität nicht ganz beliebig heruntergehen, weil sonst die Capacität der Inductionsrollen und der Zuleitungen zu sehr mitsprechen würde. Wir nehmen daher als kleinste zulässige Capacität 10^{-5} Mikrof. an, also

elektrostatisch die Capacität 9, dargestellt durch einen Kohlrausch'schen Condensator von 100 cm^2 Fläche bei ca. $0,8 \text{ cm}$ Plattenabstand. Für $N = 10^6$ erhalten wir als zugehörige Selbstinduction $2,5 \cdot 10^6$. Der Widerstand einer solchen Rolle kann leicht auf $0,5 \text{ Ohm}$ oder noch weniger gebracht werden, sodass die Dämpfung des secundären Kreises höchstens 10^3 beträgt, ein so geringer Wert, dass er gegen die Dämpfung des Mastes und die der eintreffenden Welle im allgemeinen vernachlässigt werden kann.

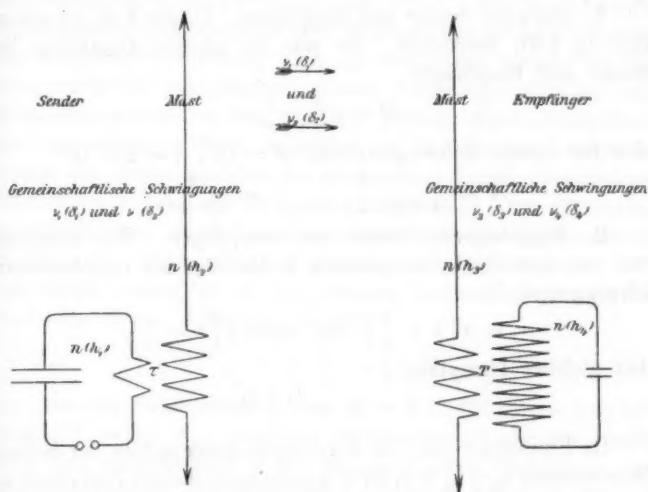


Fig. 3.

Wir wollen nun sehen, wie sich der Empfänger verhält, wenn er von den Wellenzügen unserer verschiedenen Sender getroffen wird, und zwar soll die Wirkung verglichen werden, wenn von allen drei oben behandelten Senderarten — einfacher, enggekoppelter und losegekoppelter Sender — Wellenzüge gleicher Maximalamplitude (M) den Empfänger treffen. Da nun der Mast bei allen Empfängern gleich ist, so ist auch ihr „Absorptionsvermögen“ und damit der Bjerknies'sche „Intensitätsfactor“ \mathcal{A} gleich. Verschieden ist nur die Dämpfung der eintreffenden Wellen und die innere Einrichtung des Empfängers.

Die Schwingungszahlen der auftretenden Wellenzüge sind nach den obigen Bezeichnungen ν_1 bez. ν_2 (vgl. Fig. 3) ihre Dämpfungen δ_1 bez. δ_2 . Die Schwingungszahlen der beiden Einzelsysteme des Empfängers seien n_3 und n_4 und es sei $n_3 = n_4 = n = n_1 = n_2$, d. h. alle vier Eigenschwingungen der Einzelsysteme in Sender und Empfänger sind in Unisono. Die Dämpfungen der beiden Empfängersysteme seien h_3 und h_4 . Da das primäre System des Empfängers (der Mast) genau so eingerichtet ist wie das secundäre System des Senders, so ist $h_3 = h_2$.

1. *Einfacher Sender und Empfänger.* Dieser Fall ist schon oben (p. 690) behandelt. Es war für gleiche Dämpfung im Sender und Empfänger

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h} \cdot \frac{1}{e},$$

oder für unsere Schwingungszahl $N = 10^6$, $h = 2,5 \cdot 10^5$

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{4 \pi 10^6 \cdot 2,5 \cdot 10^5 \cdot e} = \frac{\mathfrak{A}}{8,5 \cdot 10^{11}}.$$

2. *Enggekoppelter Sender und Empfänger.* Wir erhielten zwei von dem Sender ausgehende Wellenzüge mit verschiedener Schwingungszahl

$$\nu_1 = n \left(1 + \frac{\tau}{2} \right) \quad \text{und} \quad \nu_2 = n \left(1 - \frac{\tau}{2} \right),$$

aber gleicher Dämpfung

$$\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2}.$$

Im Empfänger sind die Eigenschwingungszahlen der beiden Einzelsysteme $n_3 = n_4 = n$, ihr Koppelungscoefficient T sei gleich τ , ebenso gross wie beim Sender. Dann sind auch die beiden Schwingungszahlen der resultirenden Schwingungen dieselben:

$$\nu_3 = n \left(1 + \frac{T}{2} \right) = \nu_1 \quad \text{und} \quad \nu_4 = n \left(1 - \frac{T}{2} \right) = \nu_2.$$

Ich bemerke hierzu, dass wegen der hohen Dämpfung bei enggekoppelten Systemen eine sehr genaue Uebereinstimmung aller dieser Schwingungszahlen nicht erforderlich ist. Die Dämpfungen sind

$$\delta_3 = \delta_4 = \frac{h_3 + h_4}{2},$$

oder da, wie oben auseinandergesetzt, h_4 sehr klein ist,

$$\delta_3 = \delta_4 = \frac{h_3}{2} = \frac{h_2}{2}.$$

Eine strenge Ableitung der Bjerknes'schen Maximalamplitude M für gekoppelte Systeme führt zu sehr complicirten Gleichungen, jedoch lässt sich die Wirkung der Koppelung der Empfänger in folgender Weise schätzen¹⁾:

Die Dämpfung der gemeinsamen Schwingung des gekoppelten Empfängers ist nur halb so gross, wie die des einfachen Empfängers ($\delta_3 = \delta_4 = h_3/2$), daher ist die Maximalamplitude grösser, als bei jenem. Andererseits ist die Dämpfung der eintreffenden Welle etwas grösser — in unserem Zahlenbeispiel $3,75 \cdot 10^5$ gegen $2,5 \cdot 10^5$ — und die gesamte übertragene Energie verteilt sich gleichmässig auf beide Systeme des Empfängers, dadurch wird die Amplitude kleiner als bei dem einfachen Empfänger. Beide Wirkungen dürften sich etwa compensiren, sodass wir bei gleicher Maximalamplitude der eintreffenden Welle ungefähr auf die gleiche Energie in jedem der beiden Systeme des gekoppelten Empfängers rechnen können, wie in dem einfachen Empfänger. Die Potentialamplitude wird jedoch hinauftransformirt, indem im secundären System die Selbstinduction grösser und die Capacität entsprechend kleiner ist als im primären System. Und zwar ist nach der obigen Ableitung (p. 697)

$$\frac{V_4}{V_3} = \sqrt{\frac{L_4}{L_3}} = \sqrt{\frac{C_3}{C_4}}.$$

In unserem Zahlenbeispiel war $L_3 = 3,5 \cdot 10^5$, $L_4 = 2,8 \cdot 10^6$, mithin $V_4 = 2,7 \cdot V_3$. Demnach erhalten wir bei gleicher Amplitude der eintreffenden Welle im gekoppelten Empfänger eine 2,7 mal so grosse Potentialdifferenz wie im einfachen Empfänger: die Verbesserung ist also nicht allzu gross.

Da die Dämpfung der auftreffenden Wellen etwas grösser, die Dämpfung des gekoppelten Empfängers halb so gross ist wie die des einfachen Empfängers, so ist die Resonanz enggekoppelter Systeme etwa ebenso scharf wie die des einfachen Senders und Empfängers. Sie kann also dadurch charakterisirt werden (vgl. p. 691), dass zur Erzeugung des Empfindlichkeitsverhältnisses 2 die notwendige Dissonanz ca. 30 Proc. der Schwingungszahl betragen muss. Mithin können, wie oben bei den einfachen Systemen, so auch hier bei den enggekoppelten Systemen leicht gegenseitige

1) Anm. bei der Corr.: Eine strengere Theorie, welche ich Hrn. Prof. Sommerfeld-Aachen verdanke, führt zu den nämlichen Resultaten.

Störungen bei gleichzeitigem Telegraphiren mit verschiedenen Stationen eintreten.

Auf der anderen Seite ist die Entfernung, auf die hin Zeichen ausgetauscht werden können, bei enggekoppelten Systemen sehr gross. Wir haben oben gesehen, dass der eng gekoppelte Erreger Wellenzüge aussendet, deren Maximalamplitude bis zu 13 mal grösser ist, wie bei einem einfachen System; hier haben wir einen Empfänger, der etwa 2,7 mal so empfindlich ist, wie ein einfacher Empfänger. Wenn wir annehmen, dass die Amplitude des Potentials proportional der Entfernung abnimmt, so müsste man hiernach mit gekoppelten Systemen etwa 35 mal so weit telegraphiren können, wie mit einfachen Systemen. Mit diesen letzteren erreichte Marconi sogleich bei Beginn seiner Versuche 20 km, mit gekoppelten Systemen müsste daher bis auf 700 km hin eine Verständigung möglich sein, vorausgesetzt, dass bei der Uebertragung selbst keine Störungen durch die Krümmung der Erde etc. eintreten. Bei den praktischen Versuchen scheint man bisher nicht über 200 km hinausgekommen zu sein.

Die Möglichkeit einer so weiten Uebertragung beruht einmal darauf, dass die in dem grossen Condensator des Senders aufgesammelte elektrische Energie explosionsartig in einen kurzen Wellenzug von grosser Leistung verwandelt wird, in zweiter Linie darauf, dass dieser Wellenzug dann in geeigneter Weise in dem Empfänger aufgefangen und transformirt wird, und schliesslich vor allem auf der grossen Empfindlichkeit des Cohärrers, in welchem wir ein Reagens auf Potentialschwingungen besitzen, das, wenn man als Maassstab für die Empfindlichkeit die zur Erregung notwendige Energie ansieht, die Netzhaut des Auges und das Trommelfell des Ohres weit übertrifft und sich nur mit unseren empfindlichsten Galvanometern vergleichen lässt.

3. *Losegekoppelter Sender und Empfänger.* Die beiden Wellenzüge des Senders (vgl. p. 696) haben gleiche Schwingungszahl $\nu_1 = \nu_2 = n$, aber ungleiche Dämpfung

$$\delta_1 = h_1 + \frac{n^2 \tau^2}{4(h_2 - h_1)}, \quad \delta_2 = h_2 - \frac{n^2 \tau^2}{4(h_2 - h_1)},$$

δ_1 ist klein gegen δ_2 , daher brauchen wir nur die Schwingung mit der Dämpfung δ_1 zu berücksichtigen.

Im Empfänger ist ebenfalls $\nu_3 = \nu_4 = n$ und

$$\delta_3 = h_3 - \frac{n^2 T^2}{4(h_3 - h_4)}, \quad \delta_4 = h_4 + \frac{n^2 T^2}{4(h_3 - h_4)},$$

$h_3 = h_2$ ist gross gegen h_4 , demnach brauchen wir nur die Schwingung mit der Dämpfung δ_4 zu berücksichtigen. Durch Verminderung des Koppelungscoefficienten T kann man die Dämpfung δ_4 bis auf den sehr niedrigen Wert h_4 (p. 703) heruntersetzen. Wegen der erheblich grösseren Dämpfung δ_1 der eintreffenden Wellen hat es nicht viel Zweck δ_4 sehr viel kleiner zu machen als δ_1 . Es sei $\delta_4 = \delta_1/9$, so ergibt sich aus unserer obigen Gleichung für δ_4 , in der wir das sehr kleine h_4 vernachlässigen:

$$T^2 = \frac{L_{34}^2}{L_3 L_4} = \frac{4 h_3 \delta_1}{n^2} = \frac{4}{9} \frac{h_3 \delta_1}{n^2} \quad \text{und} \quad L_{34} = \frac{2}{3n} \sqrt{h_3 \delta_1 L_3 L_4}.$$

Für unser Zahlenbeispiel $N = 10^6$ ergibt sich hieraus

$$L_{34} = \frac{2}{6 \cdot \pi \cdot 10^6} \sqrt{2,5 \cdot 10^5 \cdot 1,23 \cdot 10^4 \cdot 3,5 \cdot 10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^6} = 5,3 \cdot 10^3$$

und $T = 5,5 \cdot 10^{-3}$, also ist die gegenseitige Induction und damit die Koppelung zwischen dem primären und secundären Systeme des Empfängers hier sehr gering und ca. 100 mal so klein wie bei dem soeben betrachteten enggekoppelten Empfänger.

Für die Wirkungsweise des lose gekoppelten Empfängers erhalten wir durch folgende Ueberlegung eine für unsere Zwecke genügende Annäherung.

Die Bjerknes'sche Theorie giebt bei einfachen Systemen für die Maximalamplitude des Empfängers:

$$M = \frac{\mathfrak{M}}{2 n h_1} \cdot \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^{\frac{h_2}{h_1} - h_2} = \frac{\mathfrak{M}}{2 n h_2} \cdot \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^{\frac{h_1}{h_2} - h_1},$$

d. h. man kann die beiden Dämpfungen im Sender und Empfänger vertauschen und erhält z. B. die gleiche Maximalamplitude, wenn eine ungedämpfte Schwingung auf ein gedämpftes System trifft, als wenn eine Schwingung mit gleicher Dämpfung auf einen ungedämpften Empfänger trifft.

Wenn wir dieses Princip auf unsere gekoppelten Systeme übertragen, so werden wir annähernd denselben Wert der Maximalamplitude erhalten, wenn wir auch hier die Dämpfungen von Sender und Empfänger vertauschen, und an Stelle, dass ein mit der Dämpfung δ_1 schwingender Wellenzug einen sehr schwach gedämpften Empfänger ($\delta_4 = \delta_1/9$) erregt, einen un-

gedämpften Wellenzug auf ein System von der stärkeren Dämpfung $\delta_4 = \delta_1$ auffallen lassen. Wir haben dabei den Vorteil, dass wir einfach die Gleichungen der *erzwungenen* Schwingungen gekoppelter Systeme unter der Einwirkung einer *permanenten periodischen Kraft* anwenden können. Für die Amplitude des secundären Systems ergibt sich:¹⁾

$$A_4 = \frac{\mathfrak{A} \cdot \nu^2 \tau_4}{\sqrt{\{(n^2 - \nu^2)^2 - 4 h_3 h_4 \nu^2 - \nu^4 \tau^2\}^2 + 4 \nu^2 (n^2 - \nu^2)^2 (h_3 + h_4)^2}}.$$

Für $\nu = n$ und unter Berücksichtigung davon, dass in unserem Fall $\nu^2 \tau^2$ klein gegen $4 h_3 h_4$ vorausgesetzt ist, erhalten wir als Maximalamplitude:

$$M_4 = \frac{\mathfrak{A} \tau_4}{4 h_3 h_4}.$$

Nun war bei einfachen Systemen

$$M_0 = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h_3 e},$$

und es ist $h_4 = \delta_4 = \delta_1$ zu setzen, mithin

$$\frac{M_4}{M_0} = \frac{n \tau_4 \cdot e}{2 \delta_1} = \frac{n L_{34} e}{2 \delta_1 \cdot L_3}.$$

Für unser Zahlenbeispiel $N = 10^6$ wird

$$\frac{M_4}{M_0} = \frac{2 \pi \cdot 10^6 \cdot 5,3 \cdot 10^3 \cdot 2,718}{2 \cdot 1,23 \cdot 10^4 \cdot 3,5 \cdot 10^5} = 10,5.$$

Bei gleicher Amplitude der eintreffenden Welle erhalten wir demnach im secundären System des Empfängers bei loser Koppelung eine mehr als 10mal so grosse Amplitude des Potentials wie bei einfachem System und eine etwa 4 mal so grosse Amplitude wie bei enger Koppelung. Man darf daraus aber nicht etwa schliessen, dass man mit lose gekoppeltem Empfänger nun auch auf grössere Entfernungen hin drahtlos telegraphiren kann. Diese grössere Empfindlichkeit ist mit bedingt durch die geringe Dämpfung des auftreffenden Wellenzuges, und diese haben wir, wie wir oben gesehen haben, auf Kosten der Stärke der ausgesandten Potentialamplitude erzielt, die mehr als 100 mal geringer war, wie bei dem enggekoppelten Sender und 7—8 mal geringer als bei dem einfachen Sender. Da nun der losegekoppelte Empfänger mehr als 10mal so empfindlich ist wie der einfache Empfänger, so ergibt sich, dass mit losegekoppelten Systemen nur wenig weiter telegraphirt werden kann als mit einfachen Systemen, also etwa bis zu 30 km.

1) M. Wien, l. c. p. 182.

Dafür ist jedoch die Resonanz eine sehr viel schärfere. Die Formel für A_4 (p. 708) nimmt unter Vernachlässigung kleiner Grössen und für kleine Dissonanz $n - \nu$ die Form an:

$$A_4 = \frac{-\mathfrak{A}_4 \tau_4}{4 \sqrt{(n - \nu)^4 + (n - \nu)^2 h_2^2 + h_1^2 \delta_1^2}}$$

und das „Empfindlichkeitsverhältnis“ ist:

$$\frac{M_4}{A_4} = \sqrt{\frac{(n - \nu)^4}{h_2^2 \delta_1^2} + \frac{(n - \nu)^2}{\delta_1^2} + 1}.$$

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle für das Empfindlichkeitsverhältnis E in seiner Abhängigkeit von der Dissonanz $n - \nu$. Das ebenfalls angegebene n/ν bezieht sich auf unser Zahlenbeispiel $N = 10^6$, $\delta_1 = 1,23 \cdot 10^4$, $h_2 = 2,5 \cdot 10^5$.

E	1	2	4	10	20	40
$n - \nu$	0	$1,73 \delta_1$	$3,9 \delta_1$	$8,9 \delta_1$	$16 \delta_1$	$25 \delta_1$
$\frac{n}{\nu}$	1	1,0034	1,0076	1,017	1,031	1,048

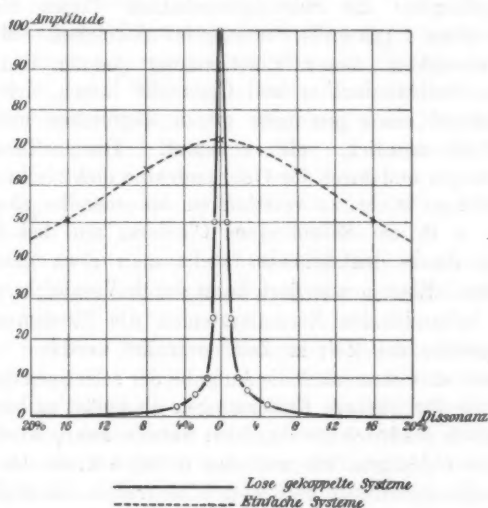


Fig. 4.

Die Fig. 4 giebt A_4 als Function der Dissonanz $n - \nu$ einmal für losegekoppelte Systeme —, das andere Mal für einfache Systeme Bei beiden ist gleiches Funken-

potential im Sender vorausgesetzt. Die schärfere Resonanz bei den lose gekoppelten Systemen tritt deutlich hervor.

Wenn wir das Empfindlichkeitsverhältnis 2 als genügend ansehen, so ist die „notwendige Dissonanz“ nach der obigen Tabelle = 3,4 pro mille der Schwingungszahl und wir können innerhalb unseres Bereiches der Wellenlänge (100—1000 m) aus gleicher Entfernung mit 680 Sendern gleichzeitig Nachrichten austauschen. Falls wir zur grösseren Sicherheit das Empfindlichkeitsverhältnis 4 verlangen und ausserdem die Entfernung der Sender im Verhältnis 1:10 variiren soll, so ist die notwendige Dissonanz 4,8 Proc.; wir können aber immer noch mit 49 Sendern gleichzeitig telegraphiren. Damit dürfte eine für die meisten Zwecke genügend scharfe Resonanz erreicht sein.

Die *Einstimmung* von Sender und Empfänger muss hier recht genau sein; vor allem gilt dies für die beiden wenig gedämpften Systeme, das primäre des Senders und das secundäre des Empfängers: die Schwingungszahlen dürfen hier nicht mehr als etwa 1 pro mille voneinander abweichen. Man muss die Schwierigkeit dieser Einstimmung jedoch nicht überschätzen. Selbstinduction und Capacität lassen sich bis auf einige Zehntel eines pro mille genau abgleichen und halten sich, stabil montirt, sehr constant. Durch Temperaturschwankungen und durch den Gebrauch sind elektrische Systeme lange nicht so leicht zu verstimmen als manche akustischen Systeme, z. B. die Saiten eines Claviers, und bei der Einstimmung dieses Instrumentes stellt man etwa gleich hohe Ansprüche. Ebenso wie dort kann durch Vergleich mit sorgsam zu behandelnden Normalsystemen die Einstimmung der Arbeitssysteme von Zeit zu Zeit controlirt werden.

Damit wäre *theoretisch* die Aufgabe der selectiven drahtlosen Telegraphie für kleinere Entfernungen als gelöst zu betrachten. Ob sie auch *praktisch* durchgeführt werden kann, wird wesentlich davon abhängen, wie weit der primäre Kreis des Senders durch die Funkenstrecke gedämpft wird, und ob die Anbringung des Cohärens im secundären Kreis des Empfängers eine ausgebildete Resonanz zulässt.

Immerhin bleibt ein solches, auf 4fache Resonanz begründetes System mit der capriciösen Funkenstrecke im Sender und dem nicht minder capriciösen Cohärer im Empfänger ein

äusserst empfindliches Ding, das vielleicht im Laboratorium in den Händen des durchgebildeten Physikers gut functioniren wird, aber in den Händen eines Ungeübten lange nicht das leisten dürfte, was es der Theorie nach leisten könnte.

Es bleibt noch übrig zu untersuchen, inwiefern eine Störung der losegekoppelten Systeme durch die Wellenzüge des enggekoppelten Senders zu erwarten ist bez. umgekehrt, und ob sich derartige Störungen vermeiden lassen.

Wenn man für den Fernverkehr die langen Wellen, welche sich besonders für ihn zu eignen scheinen, reservirt, und dafür eine Wellenlänge von 1000 m, $N = 3 \cdot 10^5$, wählt, während für den Nahverkehr mit lose gekoppelten Systemen nur Wellenlängen unter 500 m gebraucht werden, so erscheint eine gegenseitige Störung so gut wie ausgeschlossen. In der obigen Gleichung für A_4 (p. 708) ist $\nu = n/2$ zu setzen; dafür wird

$$\frac{M_4}{A_4} = \frac{1}{16} \cdot \frac{n^2}{h_3 \delta_1} = 7200.$$

Trotzdem die Maximalamplitude des enggekoppelten Senders 100 mal grösser ist, würden wir also aus gleicher Entfernung doch nur $\frac{1}{72}$ der Wirkung erhalten. Andererseits ist das Empfindlichkeitsverhältnis des enggekoppelten Empfängers für eine Dissonanz von 1 Octave ca. 6, die Amplitude des losegekoppelten Senders etwa 100 mal schwächer, sodass eine Störung des Fernverkehrs durch sie nur bei ganz kleinen Entfernungen von ca. 1 km zu befürchten wäre.

Danach würde man sich die Thätigkeit einer *Küstenstation für drahtlose Telegraphie* etwa in folgender Art vorzustellen haben.

Auf mehrere Hundert Kilometer wird die Station durch die enggekoppelten Systeme des Ferndienstes — der natürlich nur auf wenige und wichtige Nachrichten beschränkt bleibt — von dem Nahen eines Schiffes unterrichtet und sie kann sich nun auf den Nahverkehr vorbereiten, indem sie ihr losegekoppeltes System, das auf die Schwingungszahl des Schiffes eingestimmt ist, in Thätigkeit setzt. Wenn das Schiff nun die Nahzone von ca. 30 km erreicht hat, kann der allgemeine Nachrichtenaustausch, z. B. mit den Passagiren, beginnen und zwar kann dies wegen der Schärfe der Resonanz mit vielen Schiffen gleichzeitig oder auch bei einem grösseren

Schiff mit vielen auf demselben vorhandenen Apparaten gleichzeitig geschehen.

Zum Schluss möchte ich nochmals darauf hinweisen, dass alle obigen Zahlenangaben, wie auch aus der ganzen Art ihrer Ableitung hervorgeht, nur der Grössenordnung nach Geltung haben können, genauere Zahlenangaben lassen sich sowohl wegen theoretischer Schwierigkeiten als auch besonders, weil gewisse experimentelle Daten fehlen, vorläufig nicht machen. Immerhin steht so viel fest, dass die von F. Braun eingeführten gekoppelten Systeme nach zwei Richtungen Vorteile für die drahtlose Telegraphie bringen können, einmal für den Fernverkehr, da man damit eine sehr viel grössere Entfernung erreichen kann, wobei jedoch, wie bei einfachen Systemen, keine scharfe Resonanz und damit keine Mehrfachtelegraphie möglich ist, und zweitens für den Nahverkehr, indem durch lose Koppelung eine ausserordentliche Verminderung der Dämpfung und Erhöhung der Resonanz bewirkt wird, sodass — allerdings nur auf ziemlich kurze Entfernungen — mit einer grösseren Anzahl von Sendern gleichzeitig Nachrichten ausgetauscht werden können.

Tabelle der Bezeichnungen.

\mathcal{A} Bjerknes'scher Intensitätsfactor.

$A_1 B_1$ bez. $\tilde{A}_2 B_2$ Amplituden des Potentials der beiden Schwingungen im primären bez. secundären System des Senders.

$A_2 B_2$ bez. $A_4 B_4$ Amplituden des Potentials der beiden Schwingungen im primären bez. secundären System des Empfängers.

$C_1 C_2$ bez. $C_3 C_4$ Capacitäten im primären und secundären System des Senders bez. Empfängers.

γ logarithmisches Decrement.

$\delta_1 \delta_2$ bez. $\delta_3 \delta_4$ Dämpfungen der beiden gemeinschaftlichen Schwingungen im Sender bez. Empfänger.

E Empfindlichkeitsverhältnis.

$h_1 h_2$ bez. $h_3 h_4$ Dämpfungen des primären und secundären Systems des Senders bez. Empfängers.

$J_1 J_2$ Stromintensität im primären und secundären System.

$L_1 L_2$ bez. $L_3 L_4$ Selbstpotential im primären und secundären System des Senders bez. Empfängers.

λ Wellenlänge.

l Mastlänge.

M Maximalamplitude des Potentials.

N Frequenz.

n Schwingungszahl in 2π Sekunden.

$\nu_1 \nu_2$ bez. $\nu_3 \nu_4$ Schwingungszahlen der beiden gemeinschaftlichen Schwingungen im Sender bez. Empfänger.

r Radius des Drahtes, der den Mast bildet.

$\tau_1 \tau_2$, $\tau = \sqrt{\tau_1 \tau_2}$ Koppelungscoefficienten des Senders.

$\tau_3 \tau_4$, $T = \sqrt{\tau_3 \tau_4}$ Koppelungscoefficienten des Empfängers.

$V_1 V_2$ bez. $V_3 V_4$ Potential im primären und secundären System des Senders bez. Empfängers.

$\varphi_1 \varphi_2 \psi_1 \psi_2$ Phasenconstanten.

$W_1 W_2$ Widerstand im primären und secundären System.

Aachen, Physik. Inst. der Techn. Hochsch., 30. April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

15. Ueber das Unifilarmagnetometer; von Paul Schulze.

In neuerer Zeit verwendet man zur Messung der Variationen der Horizontalintensität des Erdmagnetismus das Unifilarmagnetometer, da dieses vor dem Bifilarmagnetometer eine Menge Vorteile voraus hat.¹⁾ Vor allem gehört dahin, dass das Unifilarmagnetometer eine bei weitem grössere Empfindlichkeit aufweist und infolge dessen Störungen eingehender zu untersuchen gestattet.

Vor kurzem haben F. Richarz und ich die Schwingungen eines solchen Unifilarmagnetometers einer genaueren Untersuchung unterzogen.²⁾ Das Resultat, zu dem diese Untersuchungen geführt haben, ist mit wenigen Worten folgendes:

Wenn man bei einem Unifilarmagnetometer dem Magneten durch Tordiren des Aufhängefadens eine solche Ruhelage giebt, dass dieselbe gegen den magnetischen Meridian einen Winkel bildet, so sind die Schwingungen des Magneten um diese Ruhelage unsymmetrisch, und zwar in der Weise, dass die grösseren Elongationen (von der Ruhelage aus) nach der Seite hin erfolgen, nach welcher tordirt worden ist.

Bei erdmagnetischen Messungen kommen solche Schwingungen allerdings fast niemals in Betracht, vielmehr hat man es bei ihnen hauptsächlich mit Ablenkungen zu thun, die entweder durch Aenderungen der Horizontalintensität hervorgerufen werden, oder dadurch, dass ein zweiter Magnet auf den ersteren wirkt. Die oben erwähnten Untersuchungen haben aber gezeigt, dass auch Ablenkungen, die durch gleiche Drehungsmomente nach der einen und anderen Seite hervorgebracht werden, Asymmetrien in demselben Sinne aufweisen.

Bei erdmagnetischen Messungen hat man bisher diese Asymmetrie ausser acht gelassen. Wie die folgenden Zeilen zeigen werden, darf man aber dieselbe keineswegs vernach-

1) M. Eschenhagen, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 147. 1899.

2) F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902.

Momente M' in einer Entfernung e in erste Hauptlage zu diesem Magneten, d. h. in eine Lage, in welcher die Axe dieses zweiten Magneten senkrecht steht auf der eben definirten Ruhelage, und, verlängert, durch den Mittelpunkt des beweglichen Magneten geht, so wird der letztere dadurch um einen Winkel α abgelenkt. Die Gleichgewichtsbedingung lautet nunmehr:

$$(2) \quad MH \sin(\gamma + \alpha) - D(\omega - \gamma - \alpha) - \frac{MM'}{e^3} \cos \alpha = 0,$$

oder mit Hülfe von (1):

$$(3) \quad MH \sin(\gamma + \alpha) - \frac{MH}{\omega - \gamma} \cdot \sin \gamma (\omega - \gamma - \alpha) - \frac{MM'}{e^3} \cos \alpha = 0.$$

In der oben erwähnten Abhandlung ist nun gezeigt, dass man bei kleinen Schwingungen zu guten Uebereinstimmungen zwischen theoretischen Rechnungen und experimentellen Beobachtungen gelangt, wenn man in vorstehender Gleichung die zweiten Potenzen von α mit in Betracht zieht; und dasselbe gilt auch von den Ablenkungen.¹⁾

Entwickelt man daher die vorstehende Gleichung, so folgt:

$$\alpha^2 \left\{ \frac{H \sin \gamma}{2} - \frac{M}{2e^3} \right\} - \alpha \left\{ H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma} \right\} + \frac{M'}{e^3} = 0.$$

Man kann nun annehmen, dass M'/e^3 eine kleine Grösse ist, eine Annahme, die in der That richtig ist (das ergibt sich aus Rechnungen, die man zur Bestimmung des Scalenwertes gewöhnlich verwendet). Dann ist $\alpha^2 \cdot M'/2e^3$ ein Glied dritter Ordnung und kann vernachlässigt werden, und es folgt:

$$(4) \quad \alpha^2 \cdot \frac{H \sin \gamma}{2} - \alpha \left\{ H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma} \right\} + \frac{M'}{e^3} = 0.$$

Die Auflösung dieser Gleichung ergibt, bei Vernachlässigung dritter und höherer Potenzen von M'/e^3 , zwei Werte von α , von denen nur einer brauchbar ist.²⁾

$$(5) \quad \alpha = \frac{\frac{M'}{e^3}}{H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma}} + \frac{\frac{H \sin \gamma}{2} \left(\frac{M'}{e^3} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma} \right)^{\frac{3}{2}}}.$$

1) F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902.

2) Vgl. hierzu P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 75.

Bringt man nun den Ablenkungsmagneten in dieselbe Entfernung e nach der anderen Seite, sodass man auch Ablenkungen nach der entgegengesetzten Seite erhält, so ergibt die analoge Entwicklung:

$$(6) \quad \alpha' = - \frac{\frac{M'}{e^3}}{H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma}} + \frac{\frac{H \sin \gamma}{2} \left(\frac{M'}{e^3} \right)^2}{\left(H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma} \right)^3}.$$

Hieraus ersieht man also, dass man bei Ablenkungen nach der einen und anderen Seite (gleichbedeutend mit positiven und negativen Werten von M'/e^3) verschiedene Werte erhält.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich der zweite oben erwähnte Fall behandeln, in dem die Ablenkungen durch Aenderung der Horizontalintensität hervorgerufen werden.

Geht man wieder von der Ruhelage aus, so entspricht einer Abnahme der Horizontalintensität um den Betrag ∂H eine Vergrößerung des Winkels γ , die mit β bezeichnet werden möge. Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$(7) \quad M(H - \partial H) \sin(\gamma + \beta) - D(\omega - \gamma - \beta) = 0,$$

woraus folgt:

$$\beta^2 \cdot \frac{H \sin \gamma}{2} - \beta \left(H \cos \gamma - \partial H \cos \gamma + \frac{H}{\omega - \gamma} \sin \gamma \right) + \partial H \sin \gamma = 0.$$

Vernachlässigt man in dem Coefficienten von β das Glied $\partial H \cos \gamma$, was man offenbar thun kann, da dieses Glied bei der Rechnung ohne merklichen Einfluss bleibt, so ergibt die Auflösung nach β einen der Gleichung (5) ähnlichen Ausdruck:

$$(8) \quad \beta = \frac{\partial H}{H \left(\cotg \gamma + \frac{1}{\omega - \gamma} \right)} + \frac{\frac{H}{2} \partial H^2}{H^3 \left(\cotg \gamma + \frac{1}{\omega - \gamma} \right)^3}.$$

Die gleiche Aenderung der Horizontalintensität in dem einen oder anderen ergibt demnach also auch verschiedene Werte für β . Im wesentlichen hängt nun die Asymmetrie von dem Ausdrucke

$$\cotg \gamma + \frac{1}{\omega - \gamma}$$

ab¹⁾, und im besonderen von der Grösse des Winkels $\omega - \gamma$: Je grösser $\omega - \gamma$ ist — bei gleichbleibendem γ —, um so grösser wird die Asymmetrie. Dieser Wert steht aber andererseits auch in enger Beziehung zur Empfindlichkeit des Instrumentes. Und gerade deswegen, weil man die Empfindlichkeit bis zu einem hohen Grade steigern kann, hat man dem Instrument den Vorzug gegeben. Je empfindlicher man daher das Instrument macht, um so mehr hat man die Asymmetrie also in Betracht zu ziehen. Dass dem wirklich so ist, möge folgendes Zahlenbeispiel beweisen.

Bei erdmagnetischen Messungen pflegt man $\gamma = 90^\circ$ zu setzen; dann geht die Gleichung (8) über in die folgende:

$$(9) \quad \beta = \frac{\omega - \gamma}{H} \cdot \partial H + \frac{H}{2} \cdot \left(\frac{\omega - \gamma}{H} \right)^2 \partial H^2.$$

Setzt man:

$$H = 0,18844,$$

$$\omega - \gamma = 10 \pi,$$

$$\partial H = \pm 0,00040,$$

so erhält man:

$$\beta_+ = 0,00737,$$

$$\beta_- = 0,00597,$$

oder ausgedrückt in Scalenteilen e (mm) bei einem Abstand $A = 1500$ mm des Spiegels von der Scala:

$$e_+ = 22,1,$$

$$e_- = 17,9,$$

das ist also bereits eine Differenz von vier Scalenteilen. Es zeigt also dies einfache Beispiel, dass in der That bei empfindlichen Instrumenten die Asymmetrie schon bei geringen Ausschlägen sich deutlich bemerkbar macht.

Will man nun den umgekehrten Weg gehen, und aus den Ablesungen an der Scala die Aenderungen der Horizontalintensität bestimmen, so würde das allerdings einige Schwierigkeiten mit sich bringen, da alsdann unter Berücksichtigung dieser Asymmetrie die Aenderung der Horizontalintensität von Scalenteil zu Scalenteil nicht in derselben Weise erfolgt; d. h. mit anderen Worten, den einzelnen Scalenteilen entsprechen

1) Ausführliche Discussion dieses Ausdruckes vgl. P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 15—22.

verschiedene Werte. Infolge dessen ist dann auch die sonst übliche Methode, den Scalenwert zu bestimmen, nicht mehr zulässig.

Ein Weg, diese Schwierigkeit zu heben, wäre folgender:

Man bestimmt zunächst den Scalenwert für Scalenteile, die ganz in der Nähe der Ruhelage liegen, nach der bisher üblichen Methode, da in äusserster Nähe der Ruhelage die Ablenkungen symmetrisch anzunehmen sind. Wie weit man die Ablenkungen nehmen darf, liesse sich durch eine Ueberschlagsrechnung aus Gleichung (9) einfach ermitteln. Hat man für diese Scalenteile die Werte gefunden, so lassen sich aus ihnen mit Hilfe der Gleichung (9) die Scalenwerte für grössere Elongationen von der Ruhelage aus einfach berechnen. Freilich stellen sich auch dabei eine Reihe von Mängel heraus. Denn 1. darf man die Scalenwertsbestimmung nicht zu jeder beliebigen Zeit vornehmen, sondern stets nur dann, wenn der Magnet sich in der Lage befindet, von der man ursprünglich ausging, d. h. also bei einer Stellung von 90° gegen den Meridian. 2. Muss man annehmen, dass der Winkel γ mit der Zeit keine Aenderung erlitten hat. Und endlich würde auch die Genauigkeit der Scalenwertsbestimmung darunter zu leiden haben, da man nur die erforderlichen Ablenkungen bis zu einem bestimmten Grade ausführen kann.

Man kann freilich auch Ablenkungen bis zu jeder beliebigen Grösse vornehmen; alsdann muss man aber zur Berechnung der Scalenwerte aus den Ablenkungen die beiden Gleichungen (5) und (8) benutzen. Freilich würden sich die Rechnungen schwieriger gestalten, als es sonst der Fall ist.

Es sei noch erwähnt, dass man sich zur genaueren Berechnung der Scalenwerte auch der Schwingungsbeobachtungen bedienen kann, eben deshalb, weil zwischen der Asymmetrie der Schwingungen und derjenigen der Ablenkungen ein inniger Zusammenhang besteht. Doch soll auf eine genaue Darstellung der Scalenwertsbestimmung an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Lähn in Schlesien, den 10. Mai 1902.

(Eingegangen 10. Mai 1902.)

**16. Nachtrag zu meiner Abhandlung:
Prüfung des Kirchhoff'schen Gesetzes an der
Emission und Absorption glühenden Turmalins;
von A. Pflüger.**

Meine Bemerkung auf p. 810, Band 7 dieser Annalen hat die betreffende Firma veranlasst, mir ihr Bedauern über das Vorkommnis auszusprechen. Ich selbst erkläre, um Missverständnissen vorzubeugen, dass sich diese Bemerkung nur auf die Nichtbeantwortung meiner Briefe bezieht, nicht aber eine Rüge des von der Firma mir gelieferten Materiales enthält.

(Eingegangen 18. Mai 1902.)

r
;

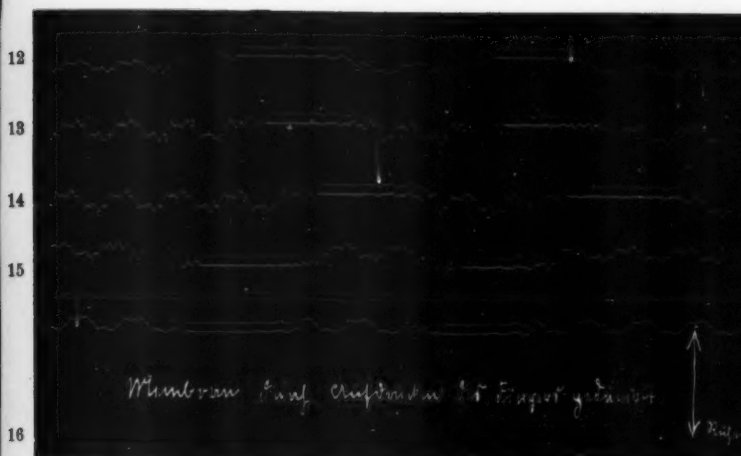
t
s
-
r
s

An- und Abklingen periodisch erregter



2

1



Nr. 12—16: Periodisch unterbrochener Gleichstrom.

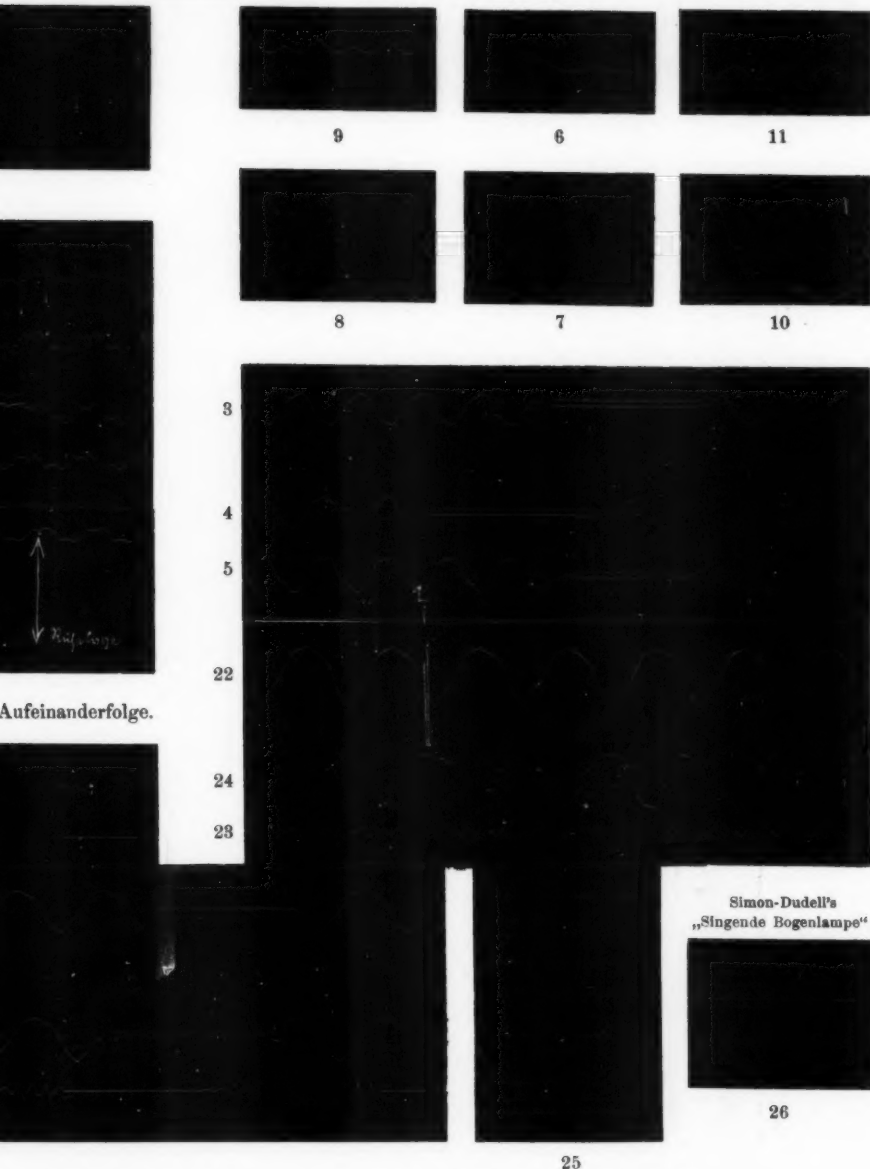
Nr. 17—21: Zwei periodische Schwingungsformen in abwechselnder Aufeinander



Der Zeitpunkt einer willkürlich herbeigeführten Aenderung eines stat.
Verlauf sämtlicher derartig

R. Kem

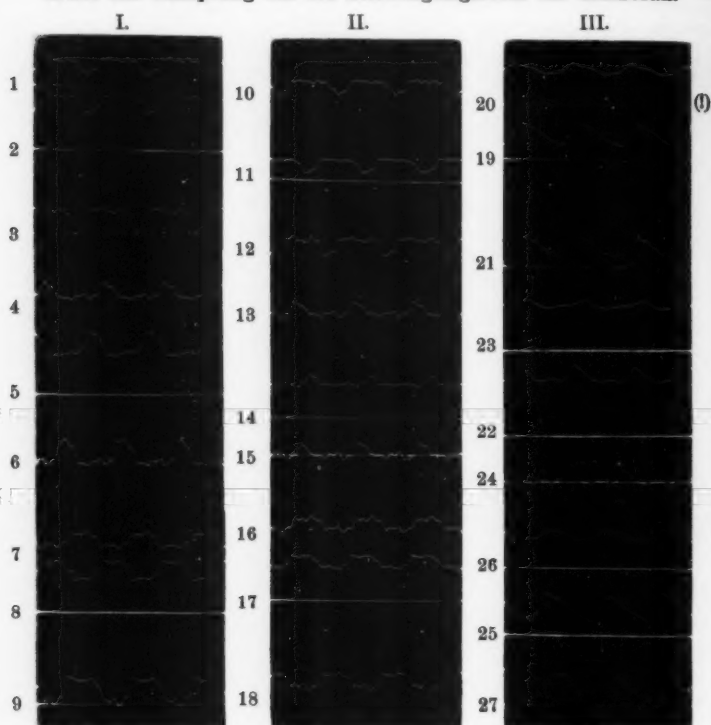
erregter Telefonmembranen (Curven 2—5 und 12—21).



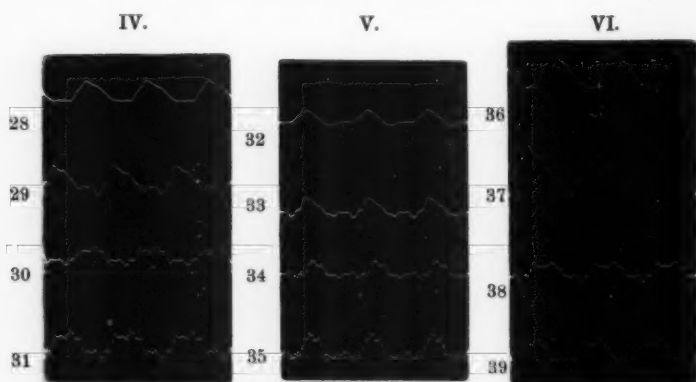
eines stationären Schwingungszustandes ist durch Linienverdoppelung der Curve markirt.
er derartigen Aufnahmen von *rechts nach links*.

R. Kempf-Hartmann.

Einfluss der Schliessungsdauer und des Inductionsgegenstandes, sowie der Dämpfung auf die Schwingungsform der Membran.



Telephon Siemens & Halske.



Telephon Hartmann & Braun.

Tabellarische Uebersicht auf Seite 519.

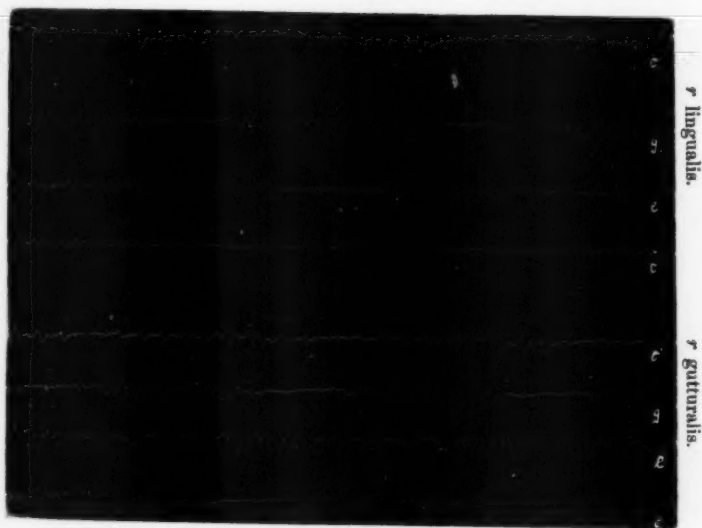
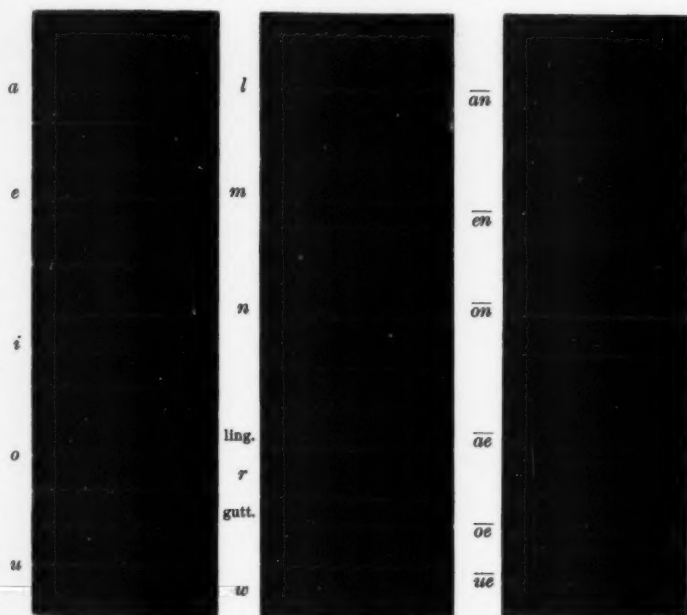
R. Kempf-Hartmann.





Vocale und Consonanten in drei Tonstärken.

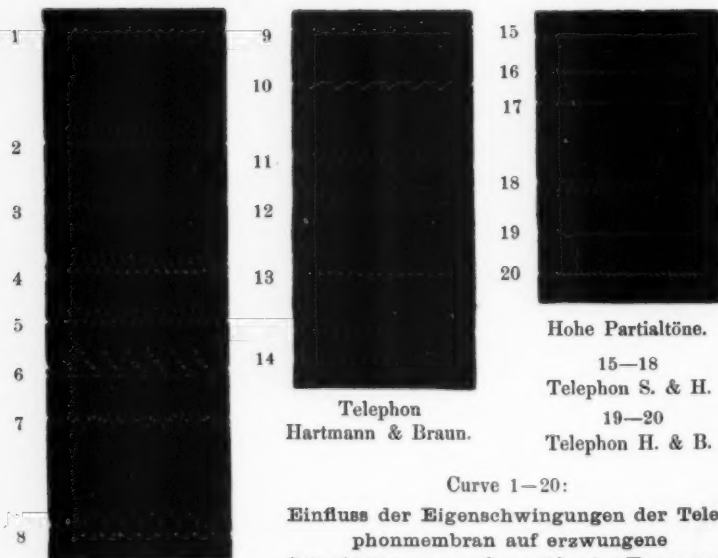
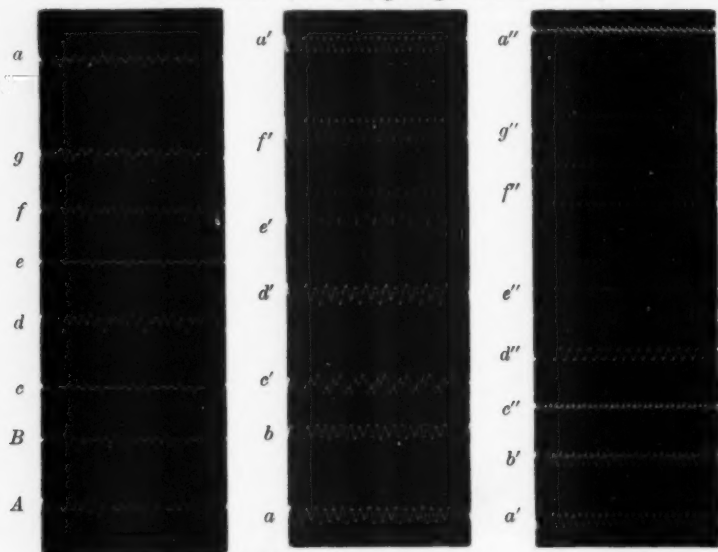
Telephon Siemens & Halske älterer Art.



Darstellung des Zungen- und Gaumen-„R“ auf 4 Tonhöhen.

R. Kempf-Hartmann.

Einfluss der Eigenschwingungen der Membran auf die Curvengestalt eines Vocales. (Vocal A, gesungen auf A bis a'').)



Telephon
Siemens & Halske.

Telephon
Hartmann & Braun.

Hohe Partialtöne.

15—18
Telephon S. & H.
19—20
Telephon H. & B.

Curve 1—20:

Einfluss der Eigenschwingungen der Telephonmembran auf erzwungene Schwingungen von benachbarter Frequenz.

(Alle Aufnahmen von rechts nach links.)

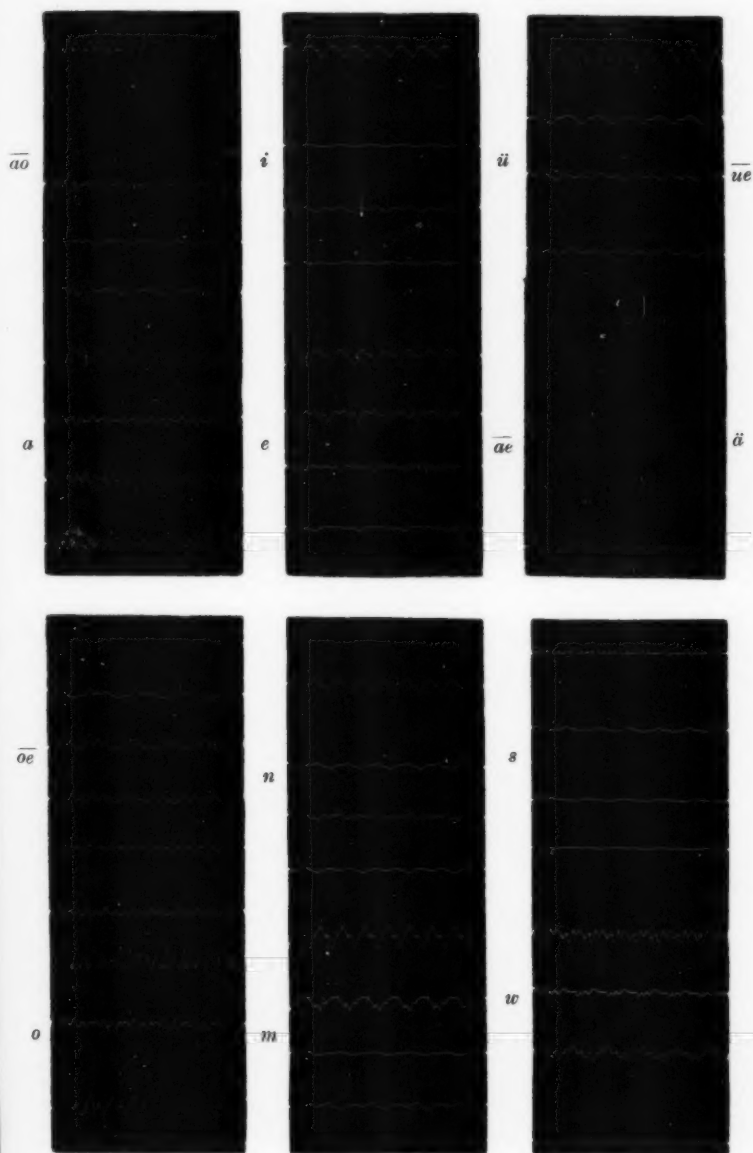
ao

8

0e

0

Vocale und Consonanten auf verschiedener Tonhöhe.



Gruppenweise zu je 4 Aufnahmen; gesungen auf *e*, *e*, *g*, *c'*.

R. Kempf-Hartmann.